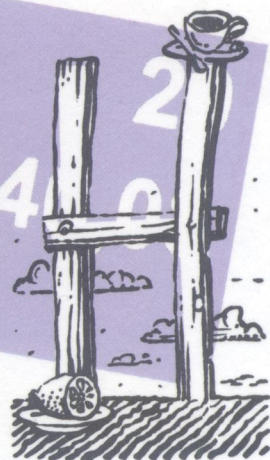


Т В О Й К Р У Г О З О Р

М. М. Колтун

МИР ХИМИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПРОСВЕЩЕНИЕ»

МИР ХИМИИ

М. М. Колтун





ПРОСВЕЩЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО



Т В О Й К Р У Г О З О Р

М. М. КОЛТУН

МИР ХИМИИ

ИЛЛЮСТРАЦИИ П. Ю. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВА

М О С К В А

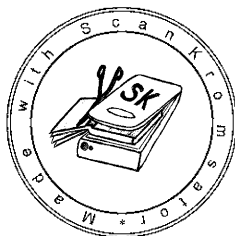
« П Р О С В Е Щ Е Н И Е »

2 0 0 9

УДК 087.5: 54
ББК 24
К61

Серия «Твой кругозор» основана в 2007 году

Научный редактор Л. А. Демина



Scan AAW

Колтун М. М.
К61 Мир химии: [для ст. шк. возраста] / М. М. Колтун; ил. П. Ю. Перевезенцева. — М.: Просвещение, 2009. — 176 с.: ил. — (Твой кругозор). — ISBN 978-5-09-019129-6.

Из чего состоят химические соединения? Как устроены мельчайшие частицы материи? Почему одни вещества реагируют между собой, а другие нет? Совершите путешествие в мир химии вместе с этой книгой и прикоснитесь к первоосновам нашего мира.

УДК 087.5: 54
ББК 24

ISBN 978-5-09-019129-6

© Издательство «Просвещение»,
оформление, дизайн серии, 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 1

| | |
|--|----|
| ОСНОВА ОСНОВ — АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ | 8 |
| Путь длиной в тысячелетия | 9 |
| Поиски неделимых начал | 9 |
| «Сей всеобщий естественный закон» | 11 |
| Прощание с флогистоном | 12 |
| Первооткрыватели первооснов | 15 |
| Трудные дороги истины | 17 |
| Общность и постоянство Периодического закона | 19 |

ГЛАВА 2

| | |
|--|----|
| В ГЛУБЬ ВЕЩЕСТВА | 21 |
| Путеводная звезда | 22 |
| Проверка сомнением | 23 |
| Видимые следы невидимых атомов | 25 |
| Каскад открытий | 26 |
| Двери в неведомую страну | 29 |
| Капли дождя, крупинки света и... Солнечная система | 31 |
| «...Нечто существенное в структуре атома...» | 33 |

ГЛАВА 3

| | |
|---|----|
| В ПЛЕНУ У ЭЛЕКТРОНОВ | 37 |
| «Потрясающая интуиция» Менделеева | 37 |
| На десятилетия вперед и на... тысячелетия назад | 39 |
| «Вселенная, где сто планет» | 41 |

| | |
|--|-----|
| «ИГРА В ЭЛЕКТРОНЫ» | 43 |
| ПРОЧНЫЕ УЗЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЯГОТЕНИЯ | 45 |
| СКВОЗЬ ВИХРИ МИРОВОГО ЭФИРА | 46 |
| ЕДИНСТВО ПРОТИВОПОЛОЖНОГО И... ПОДОБНОГО | 48 |
| КТО ПЕРЕТЯНЕТ КАНАТ | 51 |
| ПЛЕНЯЯ ДРУГ ДРУГА | 53 |
| Глава 4 | |
| ВЕЗДЕСУЩИЕ И НЕУЛОВИМЫЕ ГАЗЫ | 57 |
| СЕМЕЙСТВО ГАЗОВ, ИМЕНУЕМОЕ ВОЗДУХОМ | 58 |
| ОБЛАКА ВСЕЛЕННОЙ | 69 |
| НА ВОЗДУШНОМ ШАРЕ — ЗА ГАЗОВЫМИ ЗАКОНАМИ | 72 |
| ПРОНИЦАТЕЛЬНЫЕ УМОЗАКЛЮЧЕНИЯ | 74 |
| Глава 5 | |
| ЖИДКОСТИ, ПОСТОЯННЫЕ В СВОЕЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ | 76 |
| СОЮЗ НЕЗАВИСИМЫХ | 77 |
| ЗНАКИ СХОДСТВА И ОТЛИЧИЯ | 79 |
| МНОГОЛИКАЯ ВОДА | 81 |
| ВСЯ СОЛЬ ПРОБЛЕМЫ В... ЩЕПОТКЕ СОЛИ | 84 |
| ОКЕАН ВНУТРИ ОКЕАНА | 85 |
| ЭЛЕКТРИЧЕСТВО ВОДНЫХ СТИХИЙ | 88 |
| ЧЕМ ЛИМОННЫЙ СОК ОТЛИЧАЕТСЯ ОТ ЧЕРНОГО КОФЕ? | 90 |
| «ВСЕ МОЕ БОГАТСТВО» | 92 |
| Глава 6 | |
| НЕВОЗМУТИМЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА | 95 |
| ОТСУТСТВИЕ ТВЕРДОСТИ У ТВЕРДЫХ ТЕЛ | 96 |
| БОЛЬШИНСТВО В ТАБЛИЦЕ МЕНДЕЛЕЕВА | 96 |
| ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ГНОМЫ МЕТАЛЛОВ | 98 |
| ПЕННЫЕ ГРЕБНИ, ОГИБАЮЩИЕ ПРЕПЯТСТВИЯ | 100 |
| ХИМИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ЭНЕРГИЙ | 102 |
| «ХОДЯ ЗА ТАЙНАМИ В ИСКУССТВЕ И ПРИРОДЕ» | 104 |
| СЧАСТЛИВАЯ ВСТРЕЧА СВЕТА И ВЕЩЕСТВА | 106 |
| ВНЕШНЕ ПРОСТЫЕ И ВНУТРЕННЕ СЛОЖНЫЕ | 108 |
| НЕ ТАКИЕ УЖ ОНИ НЕИЗМЕННЫЕ И НЕВОЗМУТИМЫЕ... | 115 |
| Глава 7 | |
| ХИМИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ | 118 |
| ЛИЦА И ФАКТЫ, КОТОРЫЕ НЕ ЗАБЫВАЮТСЯ | 119 |
| ИЗМЕНЧИВЫЙ ЛИК ТЕПЛОТЫ | 122 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| ВЕЛИЧИНА, НЕ ДОСТУПНАЯ ЧУВСТВАМ | 124 |
| ПРИШЕЛ, УВИДЕЛ... ИСТОЛКОВАЛ | 126 |
| НАУКА УПРАВЛЯТЬ РЕАКЦИЯМИ | 129 |
| О ПОЛЬЗЕ НЕОЖИДАННЫХ ПРЕПЯТСТВИЙ | 131 |
| ПЕРВОБЫТНЫЙ ХАОС НАМ НЕ ГРОЗИТ! | 134 |
| ПРЕКРАСНЫЙ СОЮЗ ХИМИИ И ФИЗИКИ | 136 |
| ПОДЪЕМ НА ВОЛШЕБНУЮ ГОРУ | 137 |
| ДА БУДЕТ СВЕТ! | 138 |
| ВЕТВИСТОЕ ДЕРЕВО ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ | 140 |
| ЧУДЕСА МНИМЫЕ И НАСТОЯЩИЕ | 141 |

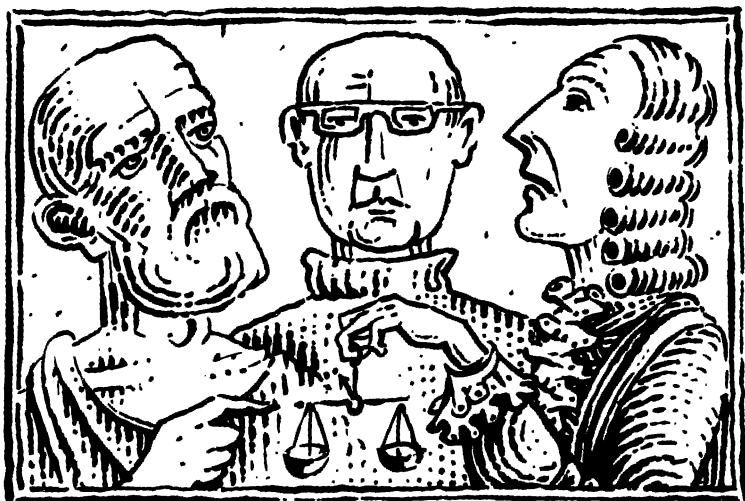
ГЛАВА 8

| | |
|--|-----|
| НЕОБЪЯТНАЯ СТРАНА ПОЛИМЕРОВ | 144 |
| ДВАДЦАТЬ СЕМЬ МИЛЛИОНОВ СВИДЕТЕЛЕЙ | 145 |
| ТВОРИ, ВЫДУМЫВАЙ, ПРОБУЙ! | 147 |
| НЕ СЧЕСТЬ АЛМАЗОВ В КАМЕННЫХ ПЕЩЕРАХ... | 149 |
| «СЛУЧАЙ ПОМОГАЕТ ТОЛЬКО ПОДГОТОВЛЕННОМУ УМУ» | 156 |
| АРХИТЕКТУРА ПОЛИМЕРОВ | 159 |

ГЛАВА 9

| | |
|----------------------------------|-----|
| В СОДРУЖЕСТВЕ НАУК | 162 |
| МЕТАЛЛЫ В МЯГКОЙ УПАКОВКЕ | 163 |
| ВЫЗОВ ПРИНЯТ! | 165 |
| АНТЕЙ ПРИКОСНУЛСЯ К ЗЕМЛЕ | 168 |
| ХИМИЯ БОЛЬШИХ И МАЛЕНЬКИХ ЧАСТИЦ | 171 |
| «ГЛАВНАЯ СЛАВА ЧЕЛОВЕКА» | 175 |

ОСНОВА ОСНОВ — АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ



Во тьме должны обращаться физики и особливо химики, не зная внутреннего нечувствительных частиц строения.

М. В. Ломоносов

Химия — одна из самых древних наук. Задолго до наступления новой эры люди уже умели извлекать металлы из руд, красить ткани, обжигать глину. Беспокойные умы мыслителей прошлого пытались объяснить непрерывно возникающие в природе химические превращения, любознательные глаза подмечали все новые явления в окружающем мире, искусные руки осваивали сложные ремесла, неизменно связанные с химией...

Химические реакции происходят не только в окружающем нас мире, но и в тканях, клетках, сосудах человеческого тела. Бурные химические процессы протекают внутри далеких звезд и в термоядерных реакторах, созданных учеными. Непрерывно идет химическое взаимодействие атомов и молекул в растениях и в недрах Земли, на поверхности водных просторов и в толще горных хребтов.

Сегодня без глубокого понимания химических законов нельзя всесторонне и полно объяснить явления, изучаемые биологами и физиками, археологами и ботаниками, геологами и зоологами, потому что прогресс в любой современной области знаний невозможен без активного участия и помощи химии.

Путь длиной в тысячелетия

Во всех музеях, где собраны плоды труда и искусства безымянных мастеров далеких эпох, взгляды посетителей всегда привлекают витрины, в которых лежат изделия из стекла: прозрачная посуда, разноцветные бусы и украшения из кусочков окрашенного стекла неправильной формы.

Легко представить себе изумление первого на свете стекольных дел мастера, когда он увидел, как, нагреваясь, тусклая и невзрачная масса, состоящая из песка, известняка и соды, превращается в странное вещество — прозрачное, как вода, и в то же время твердое.

Если бы сведения о времени и месте, где произошло это знаменательное событие, сохранились в летописи человеческих свершений, мы могли бы точно установить, когда зародилась не просто химия, но и химическая промышленность.

Вероятно, лишь в химии практика на несколько тысячелетий обогнала теорию. Древние мастера умели не только получать стекло, но и извлекать металлы из руд (не зная химических законов!).

Изучение шумерской культуры, существовавшей в долинах рек Тигра и Евфрата, на территории нынешнего Ирака, привело ученых к выводу, что уже в III тысячелетии до нашей эры там получали железо, медь, серебро и свинец обработкой природных руд. Морским и речным путем доставляли эти металлы и в другие страны для изготовления оружия, посуды и украшений.

Изобретатели-самоучки древних и Средних веков не довольствовались успехами практической прикладной химии и стремились распознать причины столь разительных изменений внешнего вида веществ. Неподдельное удивление, восторг перед необычайными превращениями веществ, происходящими в природе и бессознательно творимыми человеком, вызывали все новые и новые вопросы.

«Изумление — есть начало философии», — писал армянский мыслитель и полководец Давид Непобедимый, родившийся более пятнадцати веков назад. А философия в те годы объединяла все науки...

Поиски неделимых начал

Греческое слово «перипатео» означает «прогуливаюсь, прохаживаюсь». Перипатетиками называли себя ученики философской школы знаменитого древнегреческого ученого Аристотеля, жившего в IV веке до нашей эры. Бесконечные научные беседы учителя с учениками происходили во время прогулок.

Возможно, на одной из таких прогулок было найдено достаточно точное и образное определение понятия «химический элемент»: «Элементом называется то основное в составе вещи, из чего вещь складывается, причем оно не делится...»

Прошло два тысячелетия, и английский химик Роберт Бойль уточ-

нил слова Аристотеля: «Элемент — это вещество, которое при химическом превращении всегда увеличивает свой вес».

Ученые XVII века вновь обратились к поискам главных начал окружающего мира, к четким обобщающим утверждениям. Химия превращалась в науку, а каждой науке необходимы первоосновы.

Роберт Бойль понимал, что новой науке не хватает не только теоретических обобщений, но и инструментов для исследования.

В 1661 году он выпускает большой труд «Скептический химик», в котором критикует алхимиков, занятых бесплодными поисками химического способа превращения в золото менее драгоценных металлов, таких, как ртуть и свинец. В то же время Бойль проводит разнообразные химические исследования в лаборатории; замечает изменение цвета растворов, окрашенных цветочным пигментом, при проведении реакций; использует воздушный насос в опытах по изучению процессов горения и дыхания.

Ученый, интересы которого лежат в области химии, делает физическое открытие: обнаруживает, что звук затухает в пустоте. Звук — это колебание частичек воздуха! Воздух, доказывает Бойль опытным путем, также необходим живым существам для дыхания: мыши и птицы, лишенные воздуха, откачанного из-под колпака воздушным насосом, начинали задыхаться.

Бойль подозревает, что для дыхания и горения нужен не столько воздух, сколько какой-то определенный газ, входящий в его состав. Но наблюдательному химику не хватает экспериментального мастерства, чтобы выделить этот «газ жизни».

Нам, знакомым с чудесами химии XXI века, нелегко сейчас понять, как смогли химики XVII века найти ту единственную дорогу, которая вела к истине.

Например, современник Бойля, голландский ученый Ян Баптист ван Гельмонт, умело применявший химические вещества для лечения больных, был прекрасным экспериментатором, но неудачным теоретиком: он считал, что главным химическим элементом на Земле является вода.

Какой научной интуицией должен был обладать Бойль, чтобы отвергнуть не только мысль о каком-либо главном и единственном элементе на Земле, но и предложенное древними греками представление о классических четырех началах — огне, земле, воде, воздухе — как о первичных химических элементах!

Основных химических элементов, писал Бойль, существует столько, сколько их будет открыто в ходе опытных исследований!

А ведь ван Гельмонт имел веские основания отдать предпочтение воде: он обнаружил, что вода выделяется при сгорании «растительных и животных тел».

Ван Гельмонт посадил в закрытый сосуд с землей на дне предварительно взвешенный отросток ивы, поливал его чистой дождевой водой ежедневно в течение пяти лет, а опавшие листья собирал и взвешивал, так же как и землю, и подросшую иву.

На 67 килограммов увеличился вес растительного вещества за пять лет, и все это, по мнению ученого, произошло благодаря исключительному влиянию основного элемента на Земле — воды. Хотя ива, конечно, поглощала не только воду, но и другие необходимые ей вещества из земли и воздуха...

Какая путаница во взглядах, в ключевых определениях! Даже такой внимательный наблюдатель природы, как ван Гельмонт, не мог предположить, что вода на самом деле не элемент, а химическое соединение, образованное двумя составляющими — кислородом и водородом.

Но усилия талантливых исследователей никогда не пропадают бесследно.

Ван Гельмонт провел первый в истории химии анализ продуктов сгорания, осуществил синтез, причем даже не химический, а биохимический, слишком сложный, к сожалению, для правильного истолкования на заре современной науки.

Методы исследования, логика постановки опытов, введенные ван Гельмонтом в научную практику, были с успехом развиты и усовершенствованы в России Михаилом Васильевичем Ломоносовым.

«Сей всеобщий естественный закон»

Прошение об организации в России при Академии наук научно-исследовательской химической лаборатории Михаил Васильевич Ломоносов подал высочайшим властям в 1741 году. Прошения, одно настойчивее другого, повторялись, но под разными надуманными предложениями неизменно отклонялись.

Только в 1748 году лаборатория, наконец, начала свою деятельность!

Впервые в Российской империи стала работать научная лаборатория, хорошо оснащенная самыми современными для тех лет приборами. Термометры и печи, разнообразные колбы, реторты, перегонные устройства, различные химические вещества и воздушный насос были в распоряжении немногочисленных сотрудников руководителя лаборатории, неутомимого труженика науки.

До этого времени химические анализы и опыты проводились в России лишь в заводских лабораториях, основанных Петром I для «опробования» руд на содержание в них различных металлов.

Ломоносов понимал, что отныне развитие промышленности будет определяться успехами науки. Как только в лаборатории получают первые удачные образцы окрашенного стекла и цветной керамики, Ломоносов начинает уговаривать власть имущих основать завод или фабрику для изготовления художественных мозаик — и добывается своего!



В 1752 году Ломоносов в очередной раз обращался к своему покровителю, царскому вельможе И. И. Шувалову, с выраженной в поэтической форме просьбой об организации фабрики:

Неправо о вещах те думают, Шувалов,
Которые стекло чтут ниже минералов!

Ломоносов научился придавать стеклу практически любые оттенки. В его лаборатории можно было увидеть образцы черного, голубого, желтого, темно-синего, пепельного и сине-зеленого, как море, стекла. Окрашивая расплавленную массу стекла золотым порошком, в лаборатории сумели изготовить рубиновые стекла самых разных оттенков. Были также получены образцы стекол, похожие на настоящих изумруд!

Академия наук итальянского города Болонья за создание мозаик из окрашенных стекол, по цвету и художественным качествам не уступавших лучшим древнеримским мозаикам из природных разноцветных камней, избрала русского ученого своим почетным членом.

Мы знаем, что химия являлась лишь одним из научных увлечений Ломоносова. Творчески и глубоко он работал во всех известных в то время областях знаний.

Важное открытие сделал Михаил Васильевич и в астрономии — обнаружил наличие плотной атмосферы у планеты Венера! Недаром А. С. Пушкин образно назвал Ломоносова «первым нашим университетом».

В 1748 году Ломоносов сформулировал единый закон вечности материи и ее движения: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело, движущее своею силой другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

Начальная часть этого всеобщего закона вошла в химию под названием закона сохранения массы.

В 1756 году автор первого в истории химии закона подтвердил его точными лабораторными экспериментами. Нагревая металлы в запаянных накрепко стеклянных сосудах и взвешивая их перед опытом и после него, Ломоносов доказал, что «без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере».

В химии началась эпоха великих открытий.

Прощание с флогистоном

Революция, победившая во Франции в 1789 году, уничтожила королевские учреждения и вместе с ними активных и послушных исполнителей монаршей воли.

Одной из самых ненавистных революционерам и французскому на-

роду была организация, имевшая название «генеральный откуп» или «компания откупов». Король отдавал на откуп доверенным лицам... налоги с населения. Большую часть налогов поглощала королевская казна, но остатки — и, конечно, немалые — доставались откупщикам, особенно наиболее ретивым из них.

В 1794 году республиканский суд рассматривал дело королевских откупщиков. Вряд ли кто-либо, кроме специалистов по французской истории конца XVIII века, сейчас бы вспомнил об этом эпизоде бурных революционных дней, если бы среди подсудимых, приговоренных затем к смертной казни на гильотине, не было бы человека, олицетворявшего собой славу и гордость Франции — выдающегося химика Антуана Лорана Лавуазье. Ученый — откупщик? Что за странное сочетание?

В XXI веке в большинстве стран мира исследовательские работы оплачиваются из государственных средств. Во времена Лавуазье и Ломоносова ученый должен был долго и смиренно просить у монарха финансовой поддержки или... оплачивать сам свои изыскания. Но как выполнить дорогостоящее и трудоемкое многолетнее научное исследование? Далеко не всякий одаренный ученый мог найти средства для осуществления опытов.

Забегая вперед, скажем, что эксперименты Лавуазье по анализу состава воды обошлись ему в 50 тысяч золотых ливров. Для того времени это огромная сумма!

Лавуазье не был богатым человеком, и только доходы от участия в компании откупов позволили ему основать крупнейшую во Франции химическую лабораторию.

Лаборатория Лавуазье с 1775 года находилась в помещении Парижского арсенала, ведь ее руководителю было одновременно поручено управлять пороховыми заводами страны. Производство пороха во Франции благодаря деятельности Лавуазье увеличилось в два раза, а лаборатория в арсенале стала научным центром Парижа. Один раз в неделю в ней устраивали демонстрацию химических опытов для самых разных посетителей.

У Лавуазье появилось большое число помощников и учеников, но самым деятельным из них была его юная, одаренная и хорошо образованная жена, ученица знаменитого художника Давида. Она участвовала в опытах, переводила для Лавуазье химические трактаты с английского языка на французский, издавала его труды.

Лавуазье успел сделать в науке необыкновенно много. Он открыл основной закон химических превращений под влиянием тепла — теплота разложения веществ равна теплоте их образования — и по праву считается родоначальником термохимии; доказал, что вода состоит из водорода и кислорода, и получил воду искусственно из этих двух газов; написал «Начальный учебник химии»; совершенно верно даже по современным представлениям объяснил процессы дыхания живых организмов; ввел в практику преподавания химии используемые и по сей день наименования веществ, содержащих несколько элементов.



И все перечисленное, как ни странно, не главное в научном наследии Лавуазье.

Химики и физики XVII века, не в силах правильно объяснить процессы горения и окисления, считали, что в природе существует особая огненная материя, невидимое эфирное вещество — флогистон, получивший свое имя от греческого слова «флогистос» — горючий. При горении флогистон покидал вещество, и вес вещества должен был уменьшаться.

Повторяя и продолжая опыты своих предшественников — М. В. Ломоносова, Р. Бойля и многих других «скептических химиков» (по меткому определению Бойля), Лавуазье доказал, что с нагреваемыми веществами соединяется (и окисляет их!) определенная часть воздуха — газ кислород. Этот же газ необходим для дыхания живым существам. Поэтому ученый назвал его «жизненный воздух».

Экспериментальная техника, которую применял Лавуазье в этих опытах, была оригинальной и простой. Стекланный колпак он надевал основанием вниз на разлитую по плоскости ртуть. Воздух под колпаком оказывался замкнутым. При нагревании ртуть, соединяясь с кислородом, постепенно превращалась в красный оксид ртути.

Оксид ртути (в полном противоречии с теорией флогистона!) тяжелее чистой ртути, а воздух, оставшийся в стеклянном колпаке после нагревания ртути, легче, чем обычный воздух, на одну пятую часть.

В этом воздухе уже нет кислорода, в нем остались только «горючий воздух» — водород, «удушливый воздух» — азот, «связывающий воздух» — углекислый газ и некоторые другие составляющие. Мышь, помещенная под колпак, начинала задыхаться.

Прокалив оксид ртути, Лавуазье снова выделил из него кислород и вновь получил чистую блестящую ртуть. Под стекляннным колпаком, где опять появился кислород, теперь ярко горела свеча, дышали и резвились мышки.

После этих опытов понятие о флогистоне навсегда ушло из науки. Фридрих Энгельс справедливо сказал, что тем самым Лавуазье «...впервые поставил на ноги химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове».

Лавуазье существенно дополнил и «всеобщий естественный закон», доказав, что в различных превращениях остается неизменной масса не только химического соединения в целом, но и отдельных его составляющих. Закон сохранения массы получил могучее подкрепление!

Первооткрыватели первооснов

Какими простыми кажутся нам сейчас определения химических терминов, которые приводятся в современных учебниках и справочниках! Однако, потребовались годы мучительных поисков нескольких поколений ученых, чтобы внести ясность в представления о природе материи. Словно выхваченные ярким светом, выделяются труды тех, кому удалось открыть закономерности, подтвержденные впоследствии другими поколениями исследователей.

...Пьер Гассенди. Французский философ и священник. Родился 22 января 1592 года в крестьянской семье в Провансе. В четыре года уже умел читать, в 22 года получил степень доктора философии в колледже, который незадолго до этого сам окончил. Дружил и переписывался с Галилео Галилеем.

Убежденный в правоте атомистических воззрений древних — Демокрита, Эпикура, Лукреция, подробно ознакомил научный мир с их представлениями, но был крайне осторожен в собственных высказываниях. Все время помнил о том, что церковь поддерживает учение Аристотеля о четырех началах — земле, воздухе, воде и огне. Из них, а не из неведомых химических элементов считалось созданным все на Земле!

Многие взгляды Гассенди опережали время. В рассуждениях о природе он редко прибегал к представлению о Божественном происхождении всего сущего (это в его-то богобоязненный век!).

Гассенди впервые ввел в науку слово «молекула», образовав его от греческого «молес», что значит «маленькая масса», и обоснованно полагал, что молекулы представляют собой соединения атомов.

...Джон Дальтон. Английский химик и физик. Родился на 174 года позже Гассенди в семье бедного ткача, не получил высшего образования и с двенадцати лет вынужден был зарабатывать на жизнь. Впервые описал болезнь зрения, известную теперь как дальтонизм: неспособность глаза воспринимать один или несколько цветовых оттенков. Этой болезнью Дальтон страдал сам...

Дальтон упорно занимался самообразованием, отличался любовью к наблюдениям и точному эксперименту. Биографы Дальтона отмечают, что ежедневно в течение 57 лет он вел наблюдения за погодой и состоянием атмосферы. За несколько часов до кончины, тяжело больной, он все же поднялся на деревянную вышку, чтобы дрожащей рукой записать очередные данные!

В 1803 году Дальтон формулирует закон простых кратных отношений: если два элемента образуют между собой несколько соединений,

на единицу веса одного элемента приходится такие веса другого элемента, которые относятся между собой, как небольшие целые числа.

Вполне логично при этом было предположить, что каждый элемент состоит из одинаковых атомов: атомы одного элемента сходны друг с другом, но отличаются от атомов других элементов; химические соединения образуются из тех же атомов, которые имеются в исходных веществах.

«Теория кратных отношений осталась бы без атомистической теории чистой мистики», — писал Дальтон в письме к коллеге, известному шведскому химику Йенсу Берцелиусу.

Приняв массу атома водорода за единицу, Дальтон определил значения атомных и молекулярных масс многих химических элементов и соединений по отношению к водороду. Дальтон пользовался при этом и результатами своих собственных опытов, в основном с различными газами, и сведениями об экспериментах других ученых.

Закон Дальтона был проверен и подтвержден во многих лабораториях, показав справедливость атомно-молекулярных представлений, и быстро получил всеобщее признание. Описание опытов Дальтона включается в учебники по химии. Многие научные общества, в том числе в Париже и в Москве, избирают Дальтона своим почетным членом. Но ученый по-прежнему стеснен в средствах и дает частные уроки...

В 1808 году известный французский химик Жозеф Луи Гей-Люссак опубликовал данные своих опытов, говорившие о том, что при неизменных температуре и давлении объемы (а не только массы) различных газов, которые соединяются между собой, также относятся друг к другу, как небольшие целые числа.

Это интересное и точное наблюдение Дальтон считал неверным, даже не проверяя его, хотя многие другие ученые, и среди них Й. Берцелиус, сочли, что опыты Гей-Люссака вполне согласуются с законом Дальтона.

Что же мешало Дальтону внимательно отнестись к экспериментам другого ученого? Извечное соперничество французов и англичан на поприще научной славы? Может быть, Дальтон не мог забыть, что открытый им в 1802 году (на несколько месяцев раньше Гей-Люссака) закон равномерного расширения газов с увеличением температуры при постоянном давлении получил название второго газового закона Гей-Люссака, ибо работы Дальтона были тогда мало кому известны? Вполне вероятно также, что знаменитый и всеми почитаемый Дальтон в эти годы уже верил только своим собственным взглядам и не мог слышать тихий голос истины в словах коллег...

...Амадео Авогадро. Итальянский физик и химик. Родился в Турине 9 августа 1776 года в семье потомственных адвокатов, получил юридическое образование, но увлекся физическими и химическими исследованиями и уже в зрелые годы стал академиком, автором четырехтомного учебника по физике.

Имя Авогадро навсегда осталось в истории науки благодаря гипотезе, выдвинутой им в 1811 году и получившей впоследствии титул за-

кона, хотя при жизни ученого его гипотезу практически никто не поддержал...

Авогадро долго размышлял, каким образом примирить закон кратных отношений Гей-Люссака с атомистической системой кратных отношений Дальтона. Размышлял о том, как должна быть устроена природа, чтобы оба закона могли соответствовать действительности.

Возможно, законы верны, но неверны умозрительные рассуждения кого-либо из спорящих?

Дальтон думал, что простые газы — водород и кислород состоят из молекул, содержащих по одному атому; один объем водорода, соединяясь с одним объемом кислорода, должен давать один объем водяных паров — ведь молекула воды, по Дальтону, состояла из одного атома кислорода и одного атома водорода.

В то же время опыты Гей-Люссака беспристрастно зарегистрировали то, что происходило на самом деле: один объем кислорода, соединяясь с двумя объемами водорода, давал два объема водяных паров.

Итогом размышлений Авогадро были следующие предположения: большинство молекул газов простых веществ состоит из двух атомов, а не из одного, как думал Дальтон; при одних и тех же условиях молекулы в разных газах находятся на равном расстоянии друг от друга и, значит, число молекул в одинаковых объемах газов равно! Конечно, если объемы газов измерялись при одинаковых температуре и давлении.

Авогадро не применял химических формул, но ему удавалось словами описать реакции в полном соответствии с тем, как они на самом деле происходили. Например: один объем двухатомных молекул кислорода при соединении с двумя объемами двухатомных молекул водорода дает два объема (по Гей-Люссаку!) трехатомных молекул воды, состоящих из двух атомов водорода и одного атома кислорода каждая.

Исследователю необходимо лишь взвесить равные объемы газов и установить, в каких соотношениях соединяются газы в химической реакции. И это дает возможность найти химическую формулу нового соединения. Химия вступила на путь количественных расчетов.

Трудные дороги истины

Не следует слишком сурово осуждать тех, кто не торопился с принятием на веру гипотезы Авогадро. Ведь атомов и молекул в те годы еще никто не видел, и ученым приходилось догадываться об их существовании по весьма расплывчатым приметам. Лишь техника XX века позволила увидеть невидимое!

Почти полвека отделяли 1811 год, когда Авогадро высказал свою гипотезу, от Международного конгресса химиков в 1860 году в городе Карлсруэ, где взгляды Авогадро получили полное признание.

И большую роль в этом признании сыграли труды его славного соотечественника Станислао Канниццаро, человека удивительной личной и научной судьбы.

С. Канницаро родился 13 июня 1826 года в городе Палермо на острове Сицилия. Изучал медицину, увлекся химией и... стал участником народного восстания на Сицилии в 1848 году.

После подавления восстания ему, как и другим главным зачинщикам революционных событий, был вынесен смертный приговор. В 1849 году Канницаро удалось уехать во Францию и снова заняться там химическими исследованиями.

Вместе с гарибальдийскими революционными войсками Канницаро вновь вступил на родную землю только через одиннадцать лет. Вернувшись на родину, он становится профессором нескольких итальянских университетов, а после объединения Италии знаменитый химик стал... сенатором.

Науку и политику в жизни Канницаро иногда разделяли не годы, а месяцы: в июне 1860 года он сошел с борта революционного корабля на землю родного острова, а в сентябре того же года уже выступал на съезде в Карлсруэ, борясь за превращение химии из науки описательной в науку точную.

Канницаро, вероятно, отчетливее, чем другие ученые, понимал, что дальнейший прогресс в химии невозможен без знания атомных и молекулярных масс отдельных химических элементов и соединений.

Но в те годы о взвешивании невидимых малых частиц можно было только мечтать... А что, если прибегнуть к методу определения атомных и молекулярных масс, основанному на гипотезе Авогадро? Легко взвесить большие одинаковые объемы газов различной химической природы, в которых содержится, по определению Авогадро, равное число молекул, и узнать, разделив общий вес на число частиц, вес каждой молекулы.

А как быть с веществами, которые не удавалось получить в газообразном состоянии? Ведь гипотеза Авогадро о равном числе молекул в одинаковых объемах справедлива только для газов!

Канницаро призвал на помощь другие закономерности, связывающие физические свойства элементов с их атомной массой. В частности правило, установленное опытным путем в 1819 году французскими учеными П. Дюлонгом и А. Пти: произведение атомной массы простых твердых веществ на их удельную теплоемкость представляет собой постоянную величину, равную 6,2.

Удельную теплоемкость вещества легко измерить, определив количество теплоты, необходимое для нагревания грамма этого вещества на один градус. Пользуясь правилом Дюлонга и Пти, можно подсчитать относительные атомные массы большой группы простых веществ, обычно находящихся в твердом состоянии, таких, например, как металлы.

В 1858 году Канницаро опубликовал «Конспект курса теоретической химии», где, четко разграничивая понятия элемента, атома и молекулы, как это делал Авогадро, привел весьма точные расчеты относительных атомных масс известных к тому времени химических элементов.

Среди разноречивых мнений, высказанных участниками съезда в Карлсруэ в сентябре 1860 года, взгляды Канниццаро по проблеме определения основных химических констант выглядели наиболее последовательными и плодотворными.

«Я живо помню впечатление от его речей, в которых не было компромиссов, но слышалась сама истина... — вспоминал впоследствии Д. И. Менделеев, — ...не прошло нескольких лет, как идеи Канниццаро оказались единственными, могущими выдержать критику и дать понятие об атомах как наименьшем количестве элементов, входящих в частицы их соединений. Только такие истинные, а не какие-либо условные атомные веса могли подлежать обобщению».

Общность и постоянство Периодического закона

7 августа 1887 года воздушный шар «Русский», наполненный водородом, поднялся над облаками на высоту более трех километров.

В корзине шара находился пилот и одновременно исследователь, наблюдавший солнечное затмение и проверявший работу многочисленных приборов, в том числе барометра его собственной конструкции. Барометр позволял быстро определить расстояние от шара до земли по величине атмосферного давления. Смелому пилоту-исследователю было 53 года и звали его Дмитрий Иванович Менделеев.

Нелегкий груз всемирной славы творца Периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым в 1869 году, нисколько не повлиял на неукротимое стремление к познанию неведомого, всю жизнь владевшее великим химиком!

Глубочайшие, обширнейшие знания в сочетании с безошибочной научной интуицией позволили Дмитрию Ивановичу прийти к выводу: зависимость физических и химических свойств элементов от величины веса, или, как теперь принято говорить, массы, их атомов и повторяемость свойств элементов по мере увеличения атомной массы через строго определенные периоды, содержащие 2, 8, 18, 32 элемента каждый, представляет один из важнейших законов природы.

Для Таблицы химических элементов Менделеева, построенной в соответствии с Периодическим законом, характерно плавное изменение физических и химических свойств элементов по горизонтали (слева направо) и весьма примечательное сходство химического поведения, если рассматривать элементы, расположенные в одной и той же группе по вертикали.

Пройдет полвека, и открытия атомной физики XX столетия подтвердят: великий химик был совершенно прав — величина атомного веса, или массы, отражает различие в структуре атомов, в заряде их ядер и определяет физико-химические характеристики элементов.

Конечно, и до Менделеева делались попытки понять сходство и различие в свойствах открытых к тому времени химических элементов. Многие ученые старались при этом объединить элементы в раз-

личные системы. И Периодическая таблица Менделеева сначала была воспринята как одна из таких несовершенных и случайных систем.

Автор таблицы сумел доказать свою правоту характерным для него смелым научным предвидением: он расположил три известных элемента не в тех клетках таблицы, которые «полагались» им по атомному весу, определенному в те годы, а по их свойствам и предсказал химические и физические свойства трех, еще не открытых элементов!

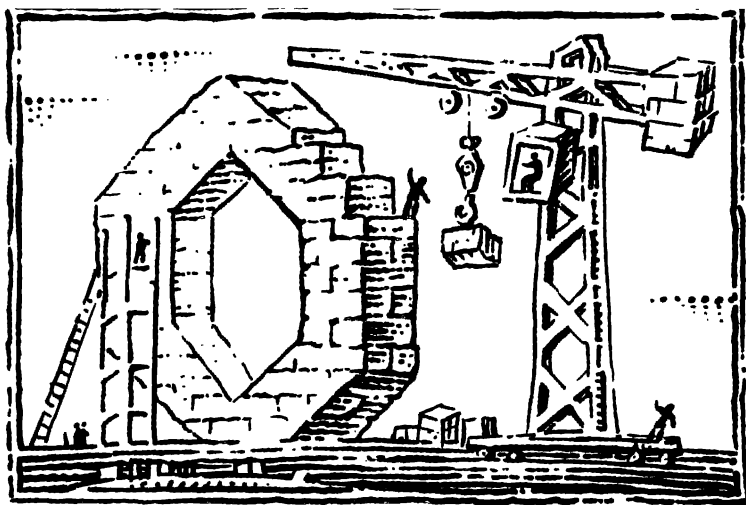
Не прошло и двадцати лет, как создатель Периодической системы элементов, по его собственным словам, имел «величайшую радость видеть все три открытыми и получившими свои имена от тех трех стран, где найдены редкие минералы, их содержащие, и где сделано их открытие: галлия, скандия и германия».

Подтвердилась и ошибочность принятых первоначально значений атомных весов тех элементов, которые Менделеев переставил в своей таблице.

Дмитрий Иванович любил вспоминать слова знаменитого философа И. Канта о том, что в мире есть «два предмета, постоянно вызывающие людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами». И добавлял, что эти два предмета совершенно необходимо дополнить третьим — природой химических элементов, выраженной Периодическим законом. «Без них, — справедливо говорил Менделеев, — немыслимо само звездное небо...»



В ГЛУБЬ ВЕЩЕСТВА



Факты, не объясняемые существующими теориями, наиболее дороги для науки: от их разработки следует по преимуществу ожидать ее развития в ближайшем будущем.

А. М. Бутлеров

Конец сороковых годов XIX века. На плохо освещенной вечерней улице города Казани, стоящего на берегу полноводной реки Волги и известного своим университетом, появляются трое друзей-студентов. Дождавшись темноты, один из молодых людей быстро усаживается на плечи другого и закрывает полами своей шинели голову друга. Пугая одиноких прохожих и покатываясь со смеху, странная процессия, состоящая из неведомого в казанских краях человека-великана, которого ведет под руку, показывая город, верный поводырь обыкновенного человеческого роста, степенно шествует по улицам.

Описание бесчисленных веселых проделок, придуманных студентами для отдохновения от праведных дневных трудов в аудиториях и лабораториях университета, становится особенно интересным для нас сейчас, если открыть маленькую тайну того далекого уличного розыгрыша: одним из трех друзей-студентов был... Александр Михайлович Бутлеров, будущий знаменитый химик, автор теории химического строения вещества.

Умение отдыхать — и в студенческие и в зрелые годы — помогало Александру Михайловичу самозабвенно работать. Общительный и дружелюбный, готовый к шутке и спору, скромный и трудолюбивый — запомнили Бутлерова многочисленные друзья, коллеги и ученики.

Химическими опытами будущий ученый увлекался еще в гимназии, но окончательный выбор научного направления сделал уже в университете.

Бутлеров много времени тратит на самостоятельные химические исследования. Впервые в лаборатории он искусственным путем получает виноградный сахар — одно из природных сахаристых соединений, составную часть меда.

Но не эти великолепные научные результаты были главным итогом творческой жизни ученого.

Путеводная звезда

Химики XIX века старались не только четко определить понятия элемента, атома и молекулы, узнать причину многообразия и общности свойств основных начал мироздания. Не менее трудно было ответить и на вопрос, обращенный ими к природе: каким образом устроено вещество, как и почему объединяются отдельные элементы в химические соединения? Известный химик Жозеф Пруст еще в начале XIX века писал: «...природа дала химическому соединению постоянный состав и тем самым поставила его в совершенно особое положение по сравнению с раствором, сплавом и смесью».

Открытия ученых приносят все больше экспериментальных доказательств этой мысли.

В 1828 году Ф. Велер создает в лаборатории мочевины, в 1845 году А. Кольбе синтезирует уксусную кислоту, в 1854 году М. Бертло получает один из жиров, а Бутлеров вскоре воспроизводит один из сахаров. И внешний вид, и химическое поведение этих искусственно изготовленных соединений точно такие же, как у их близнецов — природных веществ!

Значит, достаточно получить вещества, полностью повторяющие друг друга по числу и природе составляющих их атомов, чтобы они оказались совершенно одинаковыми. Ведь, например, глюкоза всегда одна и та же, независимо от ее происхождения — выделена ли она из свеклы, сахарного тростника или создана в лаборатории.

Химики были склонны считать ошибочными те немногочисленные опыты, в которых появлялись вещества (названные затем изомерами), одинаковые по составу атомов, но различные по свойствам...

И в этот момент, когда витавшее в воздухе правило должно было обрести права закона, Бутлеров опровергает его новым химическим опытом. Ему удается получить в лаборатории соединение, полностью совпадающее по составу с газом бутаном, но отличающееся от бутана по своим физическим свойствам.

Александр Михайлович называет новое соединение изобутаном. Оба вещества имеют в своем составе по четыре атома углерода и по десять атомов водорода, но бутан кипит при температуре $-0,5^{\circ}\text{C}$, а изобутан при $-10,2^{\circ}\text{C}$!

В чем же причина столь необычной разницы в свойствах? Она не может быть случайной...

Бутлеров понимает, что пространственное расположение атомов и групп атомов, составляющих оба соединения, заметно отличается. Развивая и углубляя представления своих предшественников, он приходит к выводу: энергия и способность вступать в химические реакции каждого атома или группы атомов в молекуле, легкость, с которой их можно заставить образовать новое соединение, зависят от пространственного расположения и от окружения этих атомов. Химическая активность одинаковых, но по-разному расположенных в пространстве атомов в молекуле различна.

Бутлеров первый вводит в науку термин «химическое строение».

Пройдут десятки лет, и исследователи, живущие и работающие в XX веке, подтвердят: да, расположение структурных элементов, составляющих бутан и изобутан, различно. Если у бутана атомы углерода вытянуты в цепочку, то у изобутана один атом углерода расположен в центре, а три остальных вокруг него.

Ученые прошлого не имели приборов, способных доказать реальное существование атомов и молекул, но отчетливо представляли себе даже их взаимное расположение.

Получили объяснение и поразительные результаты известного опыта Велера, изготовившего в 1828 году мочевину путем простой температурной обработки циановокислого аммония, причем состав обеих молекул совершенно одинаков. Стало ясно: при нагревании произошла перестройка, перегруппировка атомов.

В 1861 году Бутлеров выступает на тридцать шестом собрании немецких естествоиспытателей и врачей в городе Шпейере со знаменитым докладом «О химическом строении веществ», в котором формулирует созданную им стройную теорию.

«Химическая натура сложной частицы, — говорит Бутлеров, — определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением».

Ученый на практике доказывает справедливость предсказаний своей теории, получив новое вещество — изомер валериановой кислоты, триметилуксусную кислоту — перестановкой составных частей ранее известного химического соединения.

В 1864 году Бутлеров издает учебник «Введение к полному изучению органической химии», основанный на положениях его теории, который способствовал распространению научных взглядов автора теории химического строения.

Проверка сомнениям

Химики середины XIX века часто использовали сочетание слов «конституция» и «вещество», которое нам сейчас кажется странным, хотя слово «конституция» в переводе с латинского означает «устройство». Для нас это слово прежде всего выражает основной закон государства.

Современное, возвышенное значение этого слова придает жарким незатухающим спорам ученых о «конституции вещества» заслуженно величественный смысл. Вот уже больше века специалисты разных наук, и прежде всего физики и химики, стараются разгадать основной закон необъятного государства окружающих нас веществ!

Наряду с открытием новых свойств и явлений возникла потребность в создании условного языка, особых символов, позволяющих выразить, закрепить на бумаге найденные закономерности.

В 1853 году английский химик Эдвард Франклэнд ввел в науку очень полезное понятие валентности химических элементов.

Валентность — свойство атома или группы атомов объединяться со строго определенным количеством других атомов, образуя химическое соединение. Величину валентности легко определить по числу атомов водорода, с которыми мог бы образовать химические связи атом элемента, участника исследуемой реакции.

Многие элементы обладают переменной валентностью и способны создавать химические соединения различного состава. Например, сера в сероводороде двухвалентна, в сернистом газе — четырехвалентна, а в серной кислоте даже шестивалентна.

В 1858 году шотландский химик Арчибалд Купер предложил обозначать химические связи между отдельными атомами в соединениях с помощью черточек.

В том же году немецкий химик Август Кекуле впервые обратил внимание на то, что углерод в большинстве своих соединений проявляет себя как четырехвалентный элемент.

А. Кекуле и А. Купер практически одновременно обнаружили способность атомов углерода соединяться друг с другом, образуя длинные молекулы-цепочки.

Именно это свойство углерода, основного элемента живой природы, породило все разнообразие больших молекул, составляющих прочную и изменчивую ткань разумных существ, растительного и животного мира.

Современная нам химия доказала: все живое состоит в основном из четырех элементов — углерода, кислорода, водорода и азота. Но как осторожны и робки были шаги первооткрывателей!

«Разумное доверие требует предварительной проверки сомнений», — пишет Купер.

Рациональные обозначения и химические формулы «являются лишь формулами превращения, а не формулами строения, — вторит ему Кекуле, тщательно подбирая слова при изложении своих мыслей, — следует иметь в виду, что они служат не для чего иного, как для выражения метаморфозы тел и для сравнения различных веществ между собой; что они никоим образом не могут выражать конституцию, т.е. расположение атомов в соответствующих соединениях».

Бутлеров решительно возражает против взглядов немецкого химика: «С мнением Кекуле, что положение атомов в пространстве нельзя представить на плоскости бумаги, едва ли можно согласиться; ведь вы-

ражается же положение точек в пространстве математическими формулами, и следует, конечно, надеяться, что законы, которые управляют образованием и существованием химических соединений, найдут когда-нибудь свое математическое выражение».

Бутлеров уверен, что созданная им теория химического строения полностью соответствует действительности и результатам экспериментов. В ряды сторонников его теории вскоре встает и Кекуле...

Немецкий химик долго размышлял над свойствами и формулой бензола, бесцветной жидкости, впервые выделенной из светильного газа знаменитым Майклом Фарадеем. Как соединены шесть атомов углерода и шесть — водорода, входящие в состав бензола?

Кекуле пришел к выводу, что структура бензола может соответствовать химическим свойствам этого соединения только в одном случае: атомы углерода образуют кольцо (получившее затем название бензольного кольца) с чередующимися одинарными и двойными связями, при этом к каждому атому углерода отдельной связью присоединен свой атом водорода.

Кекуле признается в одной из бесед, что после нескольких суток непрерывных раздумий бензольное кольцо отчетливо возникло перед его мысленным взором... во сне. В это время Кекуле, видимо, уже не сомневался в возможности выражать объемные химические структуры в геометрических построениях на бумаге.

В 1865 году Кекуле публикует работу, описывающую строение бензольного кольца. Открытая им структура, как оказалось впоследствии, очень часто повторяется во многих сложных природных и искусственных веществах.

Теория химического строения Бутлерова, доказавшая неразрывную связь между расположением атомов в любом соединении и его свойствами, стала рабочим инструментом еще одного выдающегося ученого.

Видимые следы невидимых атомов

Еще в XIX веке немецкие ученые Густав Кирхгоф и Роберт Бунзен, изучая поведение различных соединений в пламени газовой горелки, обнаружили, что один и тот же элемент, входящий в состав различных соединений, всегда окрашивает пламя в определенный цвет. Значит, при нагревании вещества распадаются на составные части и яркие цвета принадлежат атомам строго определенных химических элементов, например желтый — атомам натрия, зеленый — атомам меди. Из цветных автографов элементов были составлены таблицы, помогавшие быстро, без проведения трудоемких химических операций, определять состав вещества.

Новый метод исследования вошел в науку под именем спектрального анализа.

Окраска пламени возникает, когда вещество излучает световые лучи какого-либо цвета с характерной для них длиной волны или пог-

лощает часть лучей из полного спектра падающего на него белого света. В этом случае цвет, видимый глазом, соответствует не поглощенным световым лучам, а другим — дополнительным, дающим белый свет при сложении с поглощенными лучами.

Если, например, вещество задерживает синюю часть спектра, то проходящий свет окрашивается в желтый цвет, если желтую — то в фиолетово-синий, а в случае, когда поглощаются только красные лучи спектра, вещество кажется нам голубым.

Причину появления цветных следов химических элементов никак не удавалось объяснить. Невидимые атомы будто играли с учеными в прятки: они явно существовали, но не давали разглядеть себя...

Вскоре оптические эффекты стали помогать исследователям различать не только отдельные элементы, но и целые химические соединения.

В 1903 году русский ботаник Михаил Семенович Цвет сообщил об изобретенном им способе разделять близкие по свойствам молекулы органических веществ, пропуская их раствор через стеклянную колонку с порошком мела.

Цвет, например, сумел разделить раствор хлорофилла — зеленого вещества листьев растений, усваивающего солнечный свет, на составляющие его молекулы отдельных химических соединений. Эти соединения осаждались в разных местах колонки и окрашивали белый порошок мела в желтый, оливково-зеленый и темно-зеленый цвета.

Стеклянная колонка стала полосатой, состоящей из нескольких разноцветных колец. Каждое кольцо можно было извлечь и исследовать химические свойства вещества, надежно отделенного теперь от своих собратьев.

Цвет назвал новый оптический способ химического анализа хромографией, что в переводе означает цветопись. Он не забывал повторять, что у его изобретения много авторов-предшественников, в том числе знаменитый греческий философ Аристотель, заметивший способность почвы окрашиваться, поглощая определенные вещества из воды.

Химические элементы и соединения тем временем стали подавать сигналы о своем существовании и с помощью невидимых излучений.

Каскад открытий

В 1898 году в Школе физики, расположенной в Париже на улице Ломон, двое ученых, муж и жена, получили новое помещение для исследований.

Из небольшой застекленной мастерской на первом этаже основного здания они перенесли свое оборудование и химические реактивы в заброшенный сарай, стоящий в глубине школьного двора. Мастерская была сырой и слишком холодной даже для неприхотливых и одержимых наукой супругов. В их лабораторном журнале среди различных

цифр и формул, написанных в мастерской 6 февраля 1898 года, мы находим восклицание: «Температура 6,25°C!»

У сарая асфальтовый пол и стеклянная крыша, протекающая во время дождя, но зато пары вредных веществ ветер быстро выдувал во двор...

За несколько лет изнурительной работы в этом «великолепном» помещении супруги выделили из сотен килограммов урановой руды два неизвестных ранее химических элемента — полоний и радий, раскрыли природу явления, названного ими радиоактивностью. Обнаруженное ими излучение радия, смертельное в больших дозах, оказалось при правильных дозировках целебным и полезным, исцеляющим иногда даже от рака!

В 1903 году супруги были удостоены Нобелевской премии по физике. Их имена знает теперь весь мир: Мария Склодовская-Кюри и Пьер Кюри.

После трагической смерти Пьера Кюри, попавшего под колеса конного экипажа в 1906 году, Мария Склодовская-Кюри продолжила исследования уже одна и стала затем профессором Сорбонны. А в 1911 году получила — единственная женщина в мире! — вторую Нобелевскую премию, на этот раз по химии.

Задолго до работ Кюри ученые заметили, что химические и электрические явления тесно связаны.

Алессандро Вольта изобрел электрохимическую батарею — вольтов столб: медные и цинковые кружочки, разделенные раствором кислоты или щелочи, вырабатывали электрический ток при протекании химических реакций на их поверхности.

Майкл Фарадей доказал, что в обратном процессе — разложении химических соединений на составные части при пропускании через них электрического тока — количество полученных чистых продуктов зависит от природы химических веществ и прямо пропорционально продолжительности процесса и силе тока.

Обдумывая эти опыты, ирландский физик Стони пришел к выводу, что электричество переносится мельчайшими частицами, существующими в атомах всех химических элементов, и в 1891 году предложил эту частицу назвать «электрон», что в переводе с греческого означает «янтарь».

Ведь еще древние греки знали, что если янтарь потереть о шерсть или мех, то он станет притягивать легкие предметы, например перья или кусочки соломы. Здесь электрические заряды, как поймут впоследствии ученые, впервые проявят не только свою химическую, но и механическую силу!

Через несколько лет, после того как электрон получил свое название, английский физик Джозеф Томсон и французский физик Жан Перрен докажут, что электроны несут на себе отрицательный заряд, а Томсон даже сумеет определить массу электрона!

Выяснится, что электроны по массе почти в 2000 раз легче атомов водорода.

Томсон и Перрен соединяли полюса большого вольтова столба с двумя металлическими пластинками — катодом и анодом, впаянными в стеклянную трубку, из которой был откачан воздух. Давление воздуха в трубке было почти в 1000 раз меньше, чем давление земной атмосферы, чтобы воздух не мешал полету электронов.

При напряжении на пластинах-электродах больше тысячи вольт в трубке вспыхивал светящийся разряд, а от катода, соединенного с отрицательным полюсом батареи, к положительному электроду — аноду летели электроны, которые ученые сначала называли катодными лучами.

В аноде было сделано отверстие для катодных лучей. За анодом стоял магнит, а за ним — экран, покрытый слоем особого вещества — люминофора. Люминофор светился в тех местах, куда попадали катодные лучи, как светятся сейчас экраны телевизоров в наших домах.

Катодные лучи неизменно отклонялись магнитом как отрицательные заряды. Именно так, просто, убедительно и изящно, было доказано, что катодные лучи — электроны, отрицательно заряженные частицы.

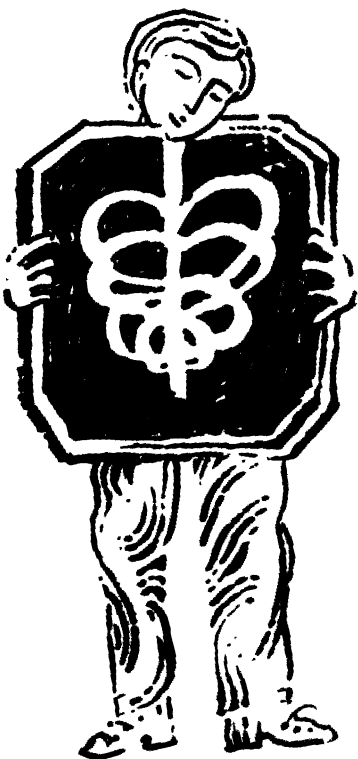
Ученые многих стран начали увлеченно изучать свойства катодных лучей.

Профессор физики Вюрцбургского университета Вильгельм Рентген увидел однажды поздно вечером, что в полутьме лаборатории светится экран, стоящий сбоку от разрядной трубки, которую днем забыли выключить. Он понял, что катодные лучи, ударяясь о поверхность анода или даже стекла трубки, заставляют атомы веществ, составляющих материал анода или стекла, испускать новые невидимые лучи.

Рентгеновские лучи, как их вскоре стали называть, не были заряжены, но обладали большой энергией, малой длиной волны и необыкновенно высокой проникающей способностью.

Рентген обнаружил, что эти лучи свободно проходят сквозь надетый на разрядную трубку черный картонный колпак, заставляя светиться установленный за ним экран с люминофором, проникают сквозь деревянную дверь его кабинета и беспрепятственно проходят... через ткани живого организма. Лишь кости задерживают вездесущие лучи.

Врачи сразу же по достоинству оценили это качество лучей Рентгена. Наконец стало возможным сфотографировать и разглядеть внутреннее строение человеческого тела!



Началось победное шествие рентгеновских лучей по разным странам, а ученые в лабораториях занялись поисками новых видов излучений.

Удачи, как, впрочем, и неудачи, не приходят поодиночке. Физик Анри Беккерель, друг супругов Кюри, обнаружил, что природный минерал, содержащий соль тяжелого и редкого химического элемента — урана, тоже испускает неведомое излучение, засвечивая фотопластинки, закрытые от света.

Завернутый в бумагу образец этого минерала, случайно положенный Беккерелем в карман жилета, оставил на его груди след в виде долго не заживавшей язвы...

Об этом каскаде необыкновенных открытий, конечно, хорошо знали супруги Кюри, начиная свои исследования. Открытий, на первый взгляд случайных, хотя, как справедливо сказал знаменитый химик и биолог Луи Пастер, «случай помогает только подготовленному уму».

Двери в неведомую страну

Природный минерал, содержащий оксид урана — уранинит, или урановая смолка, оказался во много раз радиоактивнее, чем полученный в лаборатории и очищенный от всех посторонних примесей оксид урана.

Значит, в природном минерале имеются неизвестные науке химические элементы, испускающие лучи Беккереля еще активнее, чем уран! Убежденные в существовании таких элементов, супруги Кюри начали очистку отходов урановой руды, присланной им с австрийских рудников.

Виртуозное мастерство химика-исследователя обнаружила при этом Мария Склодовская-Кюри. Пользуясь тем, что растворимости или температуры плавления различных химических соединений, составляющих сложный природный минерал, немного отличались, она выделяла порции вещества, в которых урана становилось все меньше, а способность испускать невидимое излучение — все больше.

Пьер Кюри точно определял эту способность по возникавшей вокруг колб электрической проводимости воздуха, наблюдая за опусканием металлических лепестков простого и наглядного прибора — электрокопа.

В обычном воздухе лепестки, предварительно заряженные, отталкивались друг от друга и расходились в разные стороны. Как только лучи Беккереля пронизывали воздух, заряд с лепестков стекал и они вновь соединялись.

Неведомые элементы было очень трудно отделить не только от урана, но и от близких к ним по химическому поведению висмута и бария. Здесь приходилось использовать чуть заметное различие в растворимости химических близнецов-братьев. Главное же физическое отличие бария — отсутствие природной радиоактивности —

помогало определить с помощью электроскопа, что осадок не содержит больше радиоактивных веществ.

Убежденность и упорство ученых были вознаграждены: им удалось выделить два новых радиоактивных элемента — полоний, названный ими в честь Польши, родины Марии Склодовской-Кюри, и радий, получивший свое имя от греческого слова «радиус» — луч. Новых элементов в урановой руде было в миллионы раз меньше, чем основного вещества!

Пьеру Кюри очень хотелось, чтобы радий имел красивый цвет. Радий будто слышал о затаенном желании ученого и сразу показал себя необыкновенным химическим элементом: он выделял большое количество тепла, уничтожал опухоли и... светился.

Уложив спать маленькую дочь Ирен, ученые поздно вечером иногда возвращались в свою скромную лабораторию. Не зажигая света, они доставали из шкафа стеклянные сосудики с крупинками хлористой соли радия и подолгу любовались голубоватым сиянием, исходящим от воздуха и стекла, излучавших свет под действием радиоактивных лучей. Сиянием, несущим надежду исцеления тысячам больных...

Беккерель, получавший от супругов Кюри радиоактивные препараты, исследовал отклонение испускаемых ими лучей в магнитном поле. Излучение оказалось весьма сложным по составу: от радиоактивных элементов летел поток отрицательных электронов, альфа-частиц, имевших двойной положительный заряд, и, как позднее оказалось, еще и нейтральных гамма-лучей, очень похожих по свойствам на рентгеновские лучи, только имевших меньшую длину волны.

К тем же выводам пришли и английские исследователи Эрнест Резерфорд и Фредерик Содди. Они также заметили, что радиоактивные элементы в результате потери части своего вещества при испускании лучей меняют свойства. Происходит радиоактивное превращение одного химического элемента в другой!

Вместо радия, например, появляется газ радон, а радон после цепочки преобразований становится стабильным, уже не радиоактивным веществом — свинцом.

Через два десятилетия Ирен, дочь супругов Кюри, вместе с мужем, Фредериком Жолио-Кюри, откроют явление искусственной радиоактивности.

Оказалось, что многие химические элементы можно сделать радиоактивными, облучая их потоком частиц высокой энергии, и получить ряд последовательных превращений одних элементов в другие.

Сбылась вековая мечта алхимиков: любые вещества удастся создать в лаборатории, даже драгоценные металлы! Провидцем оказался Александр Михайлович Бутлеров, который задолго до этих опытов писал, что атомы «не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам ныне средствами...».

Я часто думаю: почему так удивительно притягательны, так близки нам жизнь и дела Марии Склодовской-Кюри и Пьера Кюри? Их образ чист и благороден в нашей памяти. Ученые сознательно отказа-

лись взять патент на способ извлечения радия из руд, подарив всему человечеству плоды своего самоотверженного труда. Труд опасного — ведь даже страницы их лабораторных тетрадей до сих пор испускают радиоактивное излучение...

Явление радиоактивности нашло в наши дни очень полезное практическое применение в самых близких человеку областях науки — в медицине, биологии, химии.

Заменяя в сложном химическом соединении один из обычных простых атомов на радиоактивный, ученые теперь могут проследить за всеми дальнейшими превращениями этого соединения. Приборы всегда уловят радиоактивное излучение атома, где бы он ни находился.

Методом «меченых» атомов называют этот деликатный и незаметный способ увидеть невидимое.

Радиоактивные атомы натрия, добавленные в поваренную соль, поступающую в наш организм с пищей, помогли ученым определить скорость всасывания соли в пищеварительные органы человека и перехода ее в состав крови.

Исследования супругов Кюри поразили в свое время современников больше, чем любые другие. Только-только началось проникновение в «святая святых» природы, в строение атомов, которые казались людям последней, конечной, неделимой частицей материи, сохраняющейся неизменной при любых физических и химических процессах, как и они обнаружили склонность к превращениям.

Новым поколениям исследователей предстояло понять и изучить странные законы страны атомов.

Капли дождя, крупинки света и... Солнечная система

В природе мы часто наблюдаем: поток воды, состоящий из отдельных капель, кажется нам непрерывным; сплошная белая пена водопада и фонтана на самом деле соткана из миллиардов брызг.

И не только в природе — мозаики, цветные витражи из стекла при удалении от зрителя производят впечатление больших картин, и резкие переходы между пятнами света уже не заметны.

Эти явления знакомы людям с давних пор, и тем большее удивление вызывает отсутствие разумного ответа на законный вопрос: почему потоком света, световым лучам не только обычные наблюдатели, но и опытные исследователи отказывали в праве состоять из отдельных мельчайших частиц, крупинок света?

Несмотря на призывы некоторых ученых рассматривать световой луч в виде вереницы летящих сгустков материи — корпускул, предствление о том, что оптические явления вызываются волнами, колебаниями невидимого мирового эфира, заполняющего пространство между телами, упорно держалось в науке до начала XX века.

Тончайшая интуиция, убежденность и... смелость глубоких мыслителей прошлого века — Макса Планка и Альберта Эйнштейна позволили им неопровержимо и математически обоснованно доказать, что



в очень многих случаях свет ведет себя так, как если бы он состоял из мельчайших элементарных частиц — фотонов, и поглощается и излучается отдельными малыми порциями, которые Планк назвал квантами действия.

Теоретические выводы вскоре были подтверждены многочисленными экспериментами...

Еще один, воистину революционный переворот в представлениях

о строении вещества был совершен в первые десятилетия XX века. Все началось с того, что, обнаружив в атомах существование электронов, носителей отрицательного заряда, ученые, естественно, предположили, что остальные части атомов заряжены положительно, ведь в целом атом электронейтрален!

Электроны иногда возникали во время ядерных превращений в природных радиоактивных элементах или чаще вынужденно покидали привычные места в атомах под влиянием большого напряжения, в разрядных вакуумированных трубках.

Перед глазами ученых величественным хороводом вращались планеты вокруг своего естественного ядра — Солнца. Находясь на огромных расстояниях от Солнца, планеты послушно подчинялись исходящей от него властной силе тяготения.

И тем не менее, думая об устройстве атомов, физики и химики упорно отбрасывали представление о соответствии атомной структуры планетарной Солнечной системе.

Конструировались и рассчитывались какие-то странные модели, в которых электроны были подобны изюминкам, спрятанным в тесте аппетитной булочки, заряженной положительно. Изюминки, несущие отрицательный заряд, отталкиваясь друг от друга, прочно удерживались в воображаемом тесте, и нелегко их было оттуда извлекать...

В 1910 году в Кембридже, вблизи Лондона, Эрнест Резерфорд со своими учениками и коллегами изучал рассеяние положительно заряженных альфа-частиц, проходивших через тонкую золотую фольгу и падавших на экран, покрытый люминофором, который при этом светился.

Альфа-частицы обычно чуть отклонялись от первоначального прямого направления всего на один градус, подтверждая, казалось бы, равномерность и однородность свойств атомов золота.

И вдруг — о чудо! — исследователи заметили, что некоторые альфа-частицы (примерно одна из каждых десяти тысяч!) резко меняли свой путь, будто натываясь на что-то твердое, массивное и одинаково с ними положительно заряженное.

Разместив экран перед фольгой, внимательные экспериментаторы сумели обнаружить даже те редчайшие случаи, когда альфа-частицы,

отразившись от атомов золота, летели в прямо противоположном направлении.

«Это была самая невероятная вещь, которая произошла за всю мою жизнь», — писал впоследствии Резерфорд и отмечал, что альфа-частица похожа на небывалый снаряд, которым выстрелили «по куску папиросной бумаги, а снаряд рикошетом вернулся и попал в вас».

Ученые сравнили число пролетевших сквозь фольгу и отраженных альфа-частиц. Расчеты показали, что наблюдаемые ими события могли бы произойти, если бы вся масса атомов и весь положительный заряд были сосредоточены в крохотном центральном ядре. Радиус ядра, как выяснилось, в 100 тысяч раз меньше радиуса всего атома, той его области, в которой летят, вращаясь вокруг ядра, электроны, имеющие отрицательный заряд.

Количество электронов-планет зависит от заряда ядра: у водорода, самого простого атома, всего один электрон, а у золота, например, их семьдесят девять, поскольку тяжелое ядро золота имеет положительный заряд, равный 79.

Атом любого элемента — крохотная Солнечная система!

«...Нечто существенное в структуре атома...»

Как электроны летят вокруг ядра? По постоянным орбитам или переменным? Подражая перемещению планеты вокруг Солнца или подобно облакам над Землей, меняющим под порывами ветра высоту и скорость движения?

Электроны ведь должны (согласно правилам движения ускоренных зарядов) постепенно тормозиться, сбрасывая избыточную энергию в виде излучения с непрерывным спектром, имеющим в своем составе лучи всех длин волн.

И наконец, планетарный атом Резерфорда не может быть устойчивым — электроны должны в конце концов упасть на свои ядра!

Это — всего лишь несколько из множества вопросов, которые задавали ученые себе и друг другу после опубликования основополагающей статьи Резерфорда об устройстве атома. Новые идеи не часто признаются сразу...

Тем более, что доводов против модели Резерфорда было много.

Спектральный анализ к тому времени уже широко использовался во многих лабораториях, и ученые-оптики смогли, например, достаточно точно установить: даже самый простой и маленький атом водорода поглощает и испускает излучение самых разнообразных длин волн.



Почему такой сложный состав имеет излучение водородного атома, состоящего, по Резерфорду, из ядра, всего одного электрона и пустого пространства между ними?

Но в пользу модели Резерфорда говорили результаты его собственных опытов и очевидные практические наблюдения: электроны большинства атомов без внешних воздействий никогда не покидают своих орбит, а атомы стабильных химических элементов просто так не разрушаются.

Водород, как установили ученые задолго до работы Резерфорда, испускает лучи только строго определенных длин волн. Поэтому спектр его излучения не сплошной, а состоит из отдельных линий, объединенных в группы, или, как их называли, серии. В названии серий указали фамилии исследователей, впервые их изучивших.

Серия Бальмера — частично в ультрафиолетовой и в основном в видимой части спектра, серия Пашена — в инфракрасном его участке. После появления работы Резерфорда профессор Лайман нашел еще одну невидимую ультрафиолетовую серию линий в спектре водорода.

Оптические свойства и, в частности, способность поглощать и испускать излучение сериями из узких спектральных линий оказались совершенно одинаковыми у облаков водорода в бескрайних просторах Вселенной и у обычного «земного» водорода, полученного разложением воды под действием электрического тока.

В начале февраля 1913 года молодой датчанин Нильс Бор, физик-теоретик, сразу же поверивший в планетарный атом Резерфорда, казалось бы, случайно наткнулся на работы о спектрах земных и звездных газов — водорода и гелия. О разноцветных, хорошо видимых спектрах совершенно непонятного происхождения...

«Они воспринимались, — напишет позднее Бор о своем тогдашнем отношении к спектрам излучения атомов, — так же, как прекрасные узоры на крыльях бабочек: их красотой можно было восхищаться, но никто не думал, что регулярность в их окраске способна навести на след фундаментальных биологических законов».

Никто не думал, кроме... самого Бора. Именно эти спектры окончательно убедили ученого в том, что ему удастся, наконец, объяснить справедливость планетарной атомной модели Резерфорда. Для этого, правда, необходимо было совершенно отказаться от классических привычных представлений о непрерывном перемещении электронов в атоме.

Бор предложил сделать еще один шаг на пути признания фундаментального закона о прерывистом строении материи.

Если вещество состоит из отдельных мельчайших частиц — атомов и молекул, а свет и любое другое излучение на самом деле представляют собой тоже поток частиц — квантов, то почему не признать, что электрон может увеличивать и уменьшать энергию определенными порциями? При этом он изменяет запас своих сил не непрерывно, а скачками!

Бор предположил, что, вращаясь по круговой орбите, электрон не излучает, не сбрасывает энергию, поскольку характер его движения не меняется. Но располагаться электрон должен не на любой, а на строго определенной орбите. Каждый атом, по теории Бора, имеет набор так называемых разрешенных орбит для электронов, в том числе атом водорода — для своего единственного электрона.

На самой близкой к центру атома орбите электрон удален от ядра на крошечное расстояние, равное половине ангстрема, одной десяти-миллионной доли миллиметра!

Если вещество нагревают, освещают ультрафиолетом, облучают рентгеном или альфа-частицами, то электроны в атомах, поглотив энергию, могут перепрыгнуть на какую-либо из более удаленных от ядра орбит.

Очень скоро возбужденным электронам захочется вернуться на родные орбиты. Они легко это сделают, отдав избыточную энергию окружающему пространству в виде излучения строго определенной длины волны. Именно определенной, а не любой, поскольку энергия избыточного излучения будет равна разности между большим запасом энергии электрона на одной из верхних орбит и маленьким ее количеством на одной из низких орбит, близких к ядру атома.

После кропотливых расчетов Бор сумел доказать, что каждая из серий в спектре излучения водородного атома может быть точно вычислена.

Серия Лаймана, как определил Бор, возникает при возвращении возбужденных электронов на самую близкую к ядру орбиту, серия Бальмера — на вторую, серия Пашена — на третью по удаленности от ядра орбиту «с огромным» по атомным масштабам радиусом — почти в пять ангстрем!

Не сразу и не всеми была по достоинству оценена новаторская теория Бора.

Известный оптик, профессор Карл Рунге, познакомившись с толкованием Бором вереницы линий в спектрах газов, сказал летом 1913 года о датском ученом: «Да, такой славный человек и такой интеллигентный... Но этот субъект положительно сошел с ума! Его модель — полнейшая бессмыслица...» Теория Бора и его единомышленников, объясняющая законы поведения электронов в атоме, постепенно завоевывала все больше сторонников, убеждая в своей истинности не только точностью логических построений, но и экспериментальными фактами.

Спектр излучения, например водорода, измеренный оптиками, практически полностью совпал с данными теоретических расчетов моделей атомов, основанных на необычайном поведении электрона, легкомысленно скачущего по ступенькам-орбитам!

Трудами ученых XX века теория Бора была в дальнейшем значительно усовершенствована и развита.

Арнольд Зоммерфельд, например, справедливо предположил, что электроны могут двигаться не только по круговым, но и по эллипти-

ческим орбитам, причем плоскости этих орбит прерывисто меняют свое положение в пространстве вокруг ядра.

Вольфганг Паули сформулировал очень важный принцип запрета, в соответствии с которым на одной орбите не может быть двух электронов в совершенно одинаковом состоянии, они обязательно должны отличаться направлением собственного момента вращения, или, как говорят ученые, иметь противоположные спины («спин» в переводе с английского означает «волчок»).

Вернер Гейзенберг сумел доказать, что в микромире нельзя одновременно с произвольной точностью измерить координаты и скорость частицы, и следует, описывая электрон, осторожно говорить лишь о вероятности его нахождения на некоторой орбите.

Поскольку слово «орбита» слишком тесно связано в нашем сознании с какой-либо определенной линией, то, описывая размытую в пространстве область наиболее вероятного нахождения того или иного электрона около ядра, ученые стали использовать другой термин — орбиталь.

Теория Бора развивалась, уточнялась...

Бор мог сказать, что его предчувствия, возникшие при первом обдумывании квантовой теории строения атома, полностью оправдались.

Летом 1912 года, уезжая в Данию после нескольких месяцев работы в лаборатории Резерфорда, он написал в письме брату Харальду вежливые слова: «Возможно, мне открылось нечто существенное в структуре атома... Кусочек реальности».



В ПЛЕНУ У ЭЛЕКТРОНОВ



Создается впечатление, что природа действительно делает скачки, и очень необычного свойства.

М. Планк

После того как было достигнуто понимание тесной связи между химическими свойствами атомов и их атомной структурой и окончательно доказана двойственная природа любого электромагнитного излучения, имеющего свойства как волны, так и потока частиц, появилась квантовая химия. Эта современная область химии позволяет предсказать, рассчитать, объяснить электронное строение самых сложных атомов и молекул, ответить на один из главных вопросов, обращенных учеными к природе: что это такое — атомная структура элементов, определяющая химическую связь? И понять, какими силами и как объединены атомы в молекулах химических соединений...

«Потрясающая интуиция» Менделеева

Шла Первая мировая война, бессмысленная, кровавая, нелепая. На всех участках бесконечной линии фронта, разделившей десятки государств, гремели выстрелы.

И один из них 10 августа 1915 года унес из жизни молодого офицера связи английских войск Генри Мозли. Ему было всего 27 лет.

Это произошло в момент, когда Мозли склонился над полевым те-

лефоном во время турецкой атаки на позиции англо-французских войск на Галлипольских холмах в районе Дарданелл.

Мало кто из боевых друзей Мозли знал, что скромный офицер связи был замечательным ученым.

В апреле 1914 года, когда Генри Мозли уже находился в армии, в печати появились основные результаты его исследований, выполненных в лаборатории Резерфорда.

Экспериментировал Мозли с рентгеновскими лучами. Еще до начала этих опытов было известно, что спектры невидимых лучей, обнаруженных Рентгеном, выглядят весьма странно: на сплошном фоне рентгеновских лучей с плавно меняющейся энергией возникают обособленные пики излучения, имеющего очень маленькую длину волны, причем длина волны, по-видимому, зависит от свойств материала, из которого сделан анод разрядной трубки.

Эти пики получили название характеристического рентгеновского излучения. Мозли решил выяснить, как будет сдвигаться их положение на шкале длин волн, если катод, испускающий электроны в трубке, сделать из одного и того же материала, а анод — из разных?

Мозли будто предчувствовал, что ему суждена недолгая жизнь, и спешил сделать в науке как можно больше.

Около сорока химических элементов, занимающих место в таблице Менделеева между алюминием и золотом, были использованы им для исследования анодов разрядных трубок!

Ученый нашел простую математическую зависимость, связывающую длину волны характеристического рентгеновского излучения, испускаемого данным химическим элементом, с порядковым номером места этого элемента в таблице Менделеева: чем меньше длина волны, тем дальше порядковый номер.

Но ведь длина волны характеристического рентгеновского излучения должна определяться величиной заряда ядра каждого элемента! Значит, порядковый номер элемента имеет какой-то глубокий физический смысл, еще непонятный ученым?

Мозли был хорошо знаком с научными взглядами Резерфорда, Бора, их коллег. Он уже знал, что вокруг ядра каждого атома вращается различное число электронов, отрицательный заряд которых уравнивается положительным зарядом маленького центрального ядра.

Таким образом, положительный заряд ядра управляет числом и расположением электронов в атоме. Электроны, видимо, соединяют атомы друг с другом, от них зависят химические свойства элементов, а самими электронами, как выясняется, властно и умело руководит крохотное ядро с помощью своего заряда. Но ведь заряд ядра и диктует его элементу порядковый номер в Периодической таблице Менделеева!

Теперь, наконец, получает истинно научное истолкование Периодический закон Менделеева. Потребовалась только одна поправка к нему, которую ученые ждали почти полвека, — свойства химических элементов находятся в периодической зависимости не от атомной массы

элементов, а от заряда их ядер, определяющего порядковый номер элемента в таблице Менделеева.

Совершенно правильно переставлял Дмитрий Иванович элементы в своей таблице, руководствуясь их свойствами, а не атомными весами.

В воспоминаниях о физических открытиях начала XX века Бор писал, что своей работой Мозли «дал не только убедительное доказательство в пользу атомной модели Резерфорда, но вместе с тем обнаружил потрясающую интуицию Менделеева, который в определенных местах своей таблицы отошел от правильной последовательности возрастания атомных весов».

На десятилетия вперед и на... тысячелетия назад

Дмитрий Иванович Менделеев любил сравнивать плодотворные научные идеи с фонарем, освещающим путь исследователю в темном лабиринте экспериментальных фактов. «Где Ваш фонарь? — спрашивал Менделеев авторов слабых диссертаций. — Я его не вижу!»

Закономерность, обнаруженная Мозли, была тем фонарем, который позволил ясно увидеть еще неизвестные возможности, скрытые во взаимодействии рентгеновского излучения и вещества.

Сейчас в лабораториях, изучив линии в спектре рентгеновских лучей, испускаемых сложным химическим соединением под влиянием бомбардировки потоком ускоренных электронов, определяют природу и даже количество каждого из элементов, его образующих.

Этот точный и неразрушающий метод определения состава вещества, которым широко пользуются физики и химики, получил название рентгеноспектрального анализа. Правда, в наши дни вместо спектров излучения ученые предпочитают измерять спектры поглощения рентгеновского излучения, что существенно повышает чувствительность метода.

В современных установках рентгеноспектрального анализа сравнение между отличающимися разными атомы энергиями рентгеновских лучей проводит компьютерная программа.

В памяти компьютера хранятся рентгеновские «фотографии» всех известных элементов таблицы Менделеева, поэтому в течение двадцати — тридцати секунд по интенсивности полос излучения отдельных элементов можно определить атомный состав вещества. При этом рентгеновские спектры позволяют не только опознать атомы, входящие в состав образца, но и сделать заключение об их окружении.

К прекрасным практическим результатам привело теоретическое исследование, проведенное в канун Первой мировой войны. Но это было только начало...

Пройдут почти два десятилетия, и Джеймс Чэдвак, ученик Резерфорда, 27 февраля 1932 года объявит миру, что, кроме положительно заряженных протонов — ядер водорода, обуславливающих заряд ядра любого атома, в ядрах химических элементов имеются еще и



незаряженные частицы, почти одинаковые с протонами по массе, названные нейтронами.

Это открытие позволило ученым объяснить загадку изотопов, удивительных элементов-близнецов с полностью совпадающими химическими свойствами, но имеющих различную атомную массу. У изотопов в ядре число протонов одинаковое, а нейтронов — разное!

Некоторые из изотопов обычно устойчивых элементов оказались радиоактивными. Это интересное научное наблюдение открыло неожиданные новые возможности перед историками и археологами, изучающими далекое прошлое Земли.

Главным помощником ученых здесь стал радиоактивный изотоп углерода с атомной массой, равной 14. У него очень удобная для исторических исследований «продолжительность жизни»: в течение 5700 лет половина его атомов исчезает, превращаясь в другие элементы.

Радиоактивный изотоп углерода непрерывно образуется в верхних слоях земной атмосферы под действием космических лучей. Соотношение между радиоактивным и устойчивым изотопами углерода в живых организмах, растущих деревьях и растениях сохраняется постоянным: эти изотопы непрерывно поглощаются ими из воздушной атмосферы.оборот атомов углерода при обмене веществ происходит очень быстро по сравнению с «продолжительностью жизни» углерода — 14, поэтому изотопный состав углерода в живых организмах совпадает с изотопным составом окружающей атмосферы.

...Перенесемся в очень далекие от нас века. Человек рубит дерево, вытесывает из него прочную балку и укрепляет ею своды своего жилища. Проходят столетия, и древние города заносятся песком...

Археологи наших дней после упорных трудов извлекают ту самую древнюю балку из земли. Сколько же лет прошло со времени ее изготовления? Сто, двести, тысяча?

Анализ содержания в старом дереве радиоактивного изотопа углерода, который осуществляется за считанные доли минуты чувствительными детекторами-счетчиками, позволяет определить, как давно сру-

били дерево, из которого сделана балка. Ведь с того рокового мгновения в растительные ткани перестал поступать радиоактивный углерод из воздуха и его количество только убывало...

В научных трудах по древней истории теперь уверенно пишут: деревянный оконный переплет с надписью на языке майя, найденный при раскопках в Гватемале около поселка Тикаль, был сделан 1500 лет назад; деревянному саркофагу, сооруженному в Египте во время правления династии Птолемеев, исполнилось 2200 лет; возраст кипарисовой балки, найденной в гробнице Снеферу в Египте, составляет 4800 лет.

Кто бы мог подумать, что чисто научные исследования в области строения атомных ядер приведут так быстро к полезнейшим практическим результатам в столь далеких от химии и физики областях знания!

Настойчивость ученых была вознаграждена. Природа открыла им еще несколько своих тайн, одновременно, правда, показав, что успокаиваться на достигнутом еще рано.

Необъясненных научных фактов, например возникших при исследовании таких внешне простых объектов изучения, как электрон и луч света, было более чем достаточно...

«Вселенная, где сто планет»

В эпоху Великих географических открытий европейские мореплаватели восторженно рассказывали соотечественникам об удивительных, полных чудес землях за океанами и морями.

Даже в XX веке на нашей, будто бы досконально изученной планете обнаружены нетронутые уголки, найдены племена, пребывающие еще в каменном веке. Для нас образ жизни этих первобытных людей столь же необычен, как поведение воображаемых инопланетян...

Казалось бы, следует быть готовым к любым неожиданностям и в атомно-электронном мире. И тем не менее неизменно хочется найти подобие всему новому среди уже известного, подыскать непривычным явлениям знакомый вещественный образ. Например, считать ядра и электроны крохотными твердыми шариками...

Но неведомый микромир, в который вступили ученые, отвергал все попытки понять его законы путем сопоставлений с ранее изученными явлениями.

Как всегда, поразительнее всего вели себя лучи света. Ученым удалось доказать, что свет — это поток особых частиц — квантов, или фотонов, вызывающих весьма заметный ток в фотоэлементе или заставляющих воду в зеленых листьях растений взаимодействовать с углекислым газом воздуха. Атмосфера благодаря квантам солнечного света пополняется кислородом, а растения получают необходимые для их роста питательные вещества.

Но, попадая в прозрачные глаза оптических приборов, свет продол-

жал двигаться как волна — преломляясь, распадаясь на отдельные цвета и огибая тонкие непрозрачные нити и полоски!

Ничуть не менее странно вели себя электроны. В одних лабораториях ученые бомбардировали электронами, как снарядами, различные мишени, вызывая появление рентгеновских лучей, в то время как исследователи в других лабораториях убедительно доказывали, что потоки электронов могут, отражаясь от поверхности металлов, покрытых тончайшими окисными пленками, усиливаться или гасить друг друга, как настоящие волны.

А рентгеновские лучи? Попадая в кристалл, они плавно, как волны, огибают атомы в узлах кристаллической решетки, но в других случаях, пронизывая, например, сосуд с газом, могут сместить электроны в атомах с принадлежащих им орбит, как это делают энергичные частицы...

Ученым пришлось признать, что некоторым явлениям в микромире не удастся подыскать однозначного определения, их нельзя ни с чем сравнить в знакомом нам окружении больших массивных предметов.

Еще Лукреций Кар в Древнем Риме писал в своей естественнонаучной поэме «О природе вещей» о странном строении микрочастиц, составляющих основу всего сущего. Поэты и философы раньше, чем многие ученые, почувствовали, сколь необычен мир атомов и электронов, по-настоящему открывшийся перед исследователями природы только в XX веке.

Поэт Валерий Брюсов в 1922 году в стихотворении «Мир электрона» нарисовал еще более причудливую картину:

Быть может, эти электроны —
Миры, где пять материков,
Искусства, знания, войны, троны
И память сорока веков.
Еще, быть может, каждый атом —
Вселенная, где сто планет;
Там все, что здесь, в объеме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.

За три года — с 1924 по 1926 год — усилиями Луи де Бройля, Вернера Гейзенберга, Эрвина Шредингера, Поля Дирака была разработана квантовая, или волновая, механика, исходившая из представления о мельчайших элементах материи как об объектах удивительных, двуликих, иногда проявляющих свойства частиц, иногда — волн.

Вообразим на секунду, что орбита электрона в атоме вытянута в струну и закреплена на двух противоположных концах.

Дотронемся до такой струны — возникнут колебания со строго определенной длиной волны, называемые стоячими. Лишь в этом случае струна сможет качаться долго и устойчиво.

Электрон будет постоянно вращаться по орбите вокруг ядра, если он станет похож на такую волну. Теперь его движение можно

охарактеризовать не только величиной энергии, скорости, массы, но и... длиной волны, правда очень маленькой — от сотых до тысячных долей нанометра. Нанометр — одна миллионная часть миллиметра.

Новая теория, полезно используемая физиками и химиками, позволила достаточно полно описать строение атомов с многими электронами на орбитах, объяснила устойчивость не только простых, как водород, но и сложных атомов химических элементов.

Смелый скачок совершила мысль ученых, соединив в неразрывное целое представление о квантах и волнах! И конечно, эти три решающих года (1924—1926) в появлении квантовой, или волновой, механики были подготовлены всем ходом развития науки, начиная с работ Ньютона.

Как, впрочем, и другие завоевания науки XX века.

Преддверие планетарного атома Резерфорда мы находим в записной книжке русского физика Петра Николаевича Лебедева, впервые в мире сумевшего измерить давление солнечного света.

22 января 1887 года, за 25 лет до публикации Резерфорда, П. Н. Лебедев написал: «Каждый атом всякого нашего первичного элемента... представляет собой полную Солнечную систему, то есть состоит из различных атомопланет, вращающихся с разными скоростями вокруг центральной планеты или каким-либо другим образомдвигающихся характерно периодически. Периоды движения весьма кратковременны (по нашим понятиям)...»

Но Лебедеву не хватало экспериментальных доказательств для подтверждения своей гипотезы.

Поколения ученых, вереница беспокойных напряженных мыслей...

Многое прояснилось в глубинах вещества. А сколько еще предстояло понять и объяснить!

«Игра в электроны»

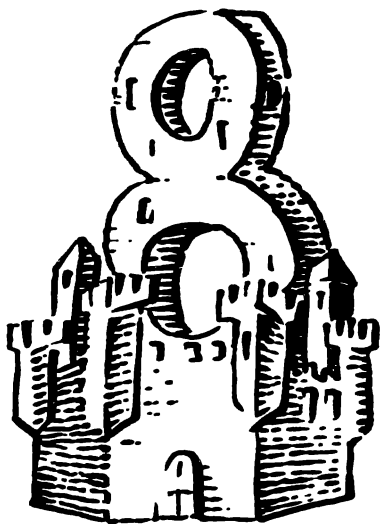
В Периодической системе элементов Менделеева особое место занимает группа инертных газов: гелий, неон, аргон, криптон, радон.

Среди инертных газов на Земле больше всего аргона, который удалось выделить в чистом виде раньше других его собратьев.

Химическая бездеятельность инертных газов так изумляла исследователей, что в начале нашего века для этих невозмутимых веществ долго не находилось места в таблице Менделеева.

После создания Резерфордом и Бором планетарной модели атома, после открытия Мозли стало ясно, что химическое поведение элементов определяется зарядом ядер их атомов и количеством электронов, вращающихся вокруг них, особенно на внешних орбитах, наиболее удаленных от ядер.

Среди химиков началось увлечение «игрой в электроны», расчетом количества электронов, получаемых и отдаваемых атомами в ходе различных реакций.

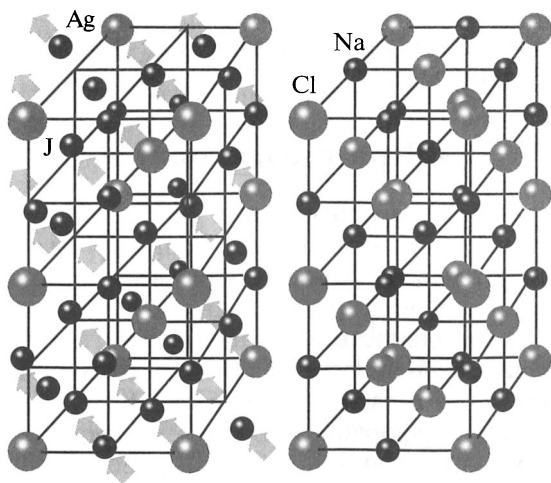


У атомов инертных газов на внешних оболочках восемь электронов. Так вот в чем причина их инертности! Видимо, восемь электронов на внешних оболочках — предельное число для каждого элемента Периодической таблицы.

Родилось на свет полезное правило «октета» — восьмерки: после набора внешних электронов в количестве, измеряемом числом восемь, атомы любого элемента «успокаиваются», перестают вступать в дальнейшие реакции. Образуются постоянные по составу химические соединения со стабильными свойствами...

Инертные газы было предложено еще называть редкими, и это сразу напоминает, как их мало на Земле. Как писал один из ученых — первооткрывателей инертных газов, — «ксенона в воздухе меньше, чем золота в морской воде».

С исключений часто начинается изучение правил: с редких инертных газов началось проникновение в тайны химической связи, объединяющей атомы в самых известных и распространенных соединениях.



В узлах кристаллической решетки поваренной соли (схема справа) расположены заряженные ионы натрия и хлора, соединенные ионной химической связью. В решетке некоторых солей, например иодида серебра, много свободных мест для катионов, и даже притяжение анионов — ионов иода — не может при небольшом повышении температуры удержать на месте ионы серебра, склонные к путешествиям по кристаллу.

Прочные узы электрического тяготения

Шел 1916 год. Первая мировая война не утихала, тысячи людей погибали в тяжелых сражениях, и многих ученые, облачившись в мундиры и шинели, оставили высокую науку и теоретические изыскания ради науки военно-прикладной.

По словам одного из них, ученые в военной форме, «мучившиеся над вопросом, как сделать войну проще, короче и ужаснее», были похожи на «овец в волчьей шкуре».

Химики изобретали тяжелые ядовитые газы, физики ломали голову над проблемой обнаружения и потопления подводных лодок и одно время хотели привлечь к решению этой технической задачи... специально обученных тюленей.

И все же не все ученые занимались в те годы подобными физико-химико-биологическими исследованиями.

В 1916 году в научной печати появилось несколько статей, посвященных обоснованию возможных механизмов соединения атомов в молекулы. Статей, с которых по праву начинается важнейшая глава современной химии, именуемая «теория химической связи».

Автор одной из них, немецкий ученый Вальтер Коссель, ввел в науку представление о так называемой «ионной связи».

Встречаются два атома, принадлежащие к различным элементам. У первого из этих атомов на внешней электронной оболочке вращается единственный электрон, а второму как раз не хватает именно одного электрона, чтобы его внешняя оболочка оказалась целиком заполненной и образовался октет — наиболее устойчивое семейство из восьми электронов.

Первый атом легко отдаст второму свой далекий от ядра и слабо связанный с ним электрон, а второй — радостно предоставит ему место на своей внешней электронной орбите.

Тогда атом, лишенный одного отрицательного заряда, станет положительно заряженным ионом, а второй превратится в ион с одним отрицательным зарядом — благодаря полученному электрону.

Два разноименно заряженных иона оказываются в непосредственной близости друг от друга и в полном соответствии с законом Кулона, законом притяжения двух зарядов, тут же соединяются в единую молекулу силами электростатического притяжения. Сближаясь, ионы останавливаются на таком расстоянии, чтобы притяжение уравновешивалось взаимным отталкиванием их электронных оболочек.

Один из наиболее ярких примеров существования ионной связи — кристалл поваренной соли, хлористого натрия, состоящий из двух ионов: натрия, охотно отдавшего свой внешний электрон, и хлора, с удовольствием замкнувшего число электронов на внешней оболочке до восьми с помощью электрона, перешедшего от натрия.

Революционные открытия XX века не обошли стороной и химические структуры с ионной связью.

Одно из них очень привлекательно своим неожиданным теоретическим объяснением и значительной практической пользой: некоторые из ионных солей, как оказалось, могут длительное время пребывать в твердорасплавленном состоянии.

Исследуя химические, электрические и тепловые свойства таких солей, ученые обнаружили, что при температуре 147°C способность твердых кристалликов йодида серебра проводить электрический ток, осуществляемая ионами серебра, увеличивается в тысячу раз!

Плавятся кристаллы йодида серебра при температуре значительно более высокой: 554°C . Значит, наблюдаемый эффект нельзя объяснить переходом кристаллов в расплавленное состояние, при котором подвижность ионов резко увеличивается.

Что же является причиной чрезмерно высокой ионной проводимости йодида серебра, возникновения в нем, как говорят исследователи, суперионного состояния?

Ученые пришли к удивительному выводу: кристаллы йодида серебра способны на «частичное» плавление.

При температуре 147°C ионы серебра становятся подвижными, как частицы жидкости, и начинают перемещаться по кристаллу, легко перенося электрические заряды.

Несмотря на движение ионов серебра, на их внезапную активность, анионы — заряженные отрицательно ионы йода — попрежнему сохраняют спокойствие, оставаясь на своих местах и обеспечивая жесткость и механическую прочность всего кристалла.

Кристаллические частицы йодида серебра внешне остаются совершенно неизменными, и никто, кроме ученых, вооруженных приборами, не подозревает о бурных событиях, происходящих в глубинах этих частиц...

Сквозь вихри мирового эфира

А как соединяются одинаковые атомы? Например, два атома фтора в молекуле фтора или два атома кислорода в молекуле кислорода?

Химической связи в двухатомных молекулах, или, как ее позже называли, ковалентной связи молекул, состоящих из одинаковых атомов, была посвящена вышедшая в 1916 году статья американского химика Гилберта Льюиса.

Два одинаковых атома могут объединяться в молекулу, предположил Г. Льюис, только одним способом: обобществив свои внешние электроны, часто именуемые валентными, то есть осуществляющими химические связи.

По принципу Паули на каждой орбитали может находиться не более двух одинаковых электронов, и то лишь в том случае, если они имеют противоположные направления собственного момента вращения — спина. На одной орбитали всегда помещается, как коротко говорят ученые, не больше двух электронов с разными спинами.

Если сближаются два атома и у каждого из них по одному внеш-

нему неспаренному электрону, то оба электрона охотно переходят со своих атомных орбиталей на одну общую молекулярную орбиталь, соединяющую два одинаковых атома в молекулу. Большая молекулярная орбиталь с двумя, отныне спаренными, электронами принадлежит теперь обоим атомам.

Если два одинаковых атома в такой молекуле соединены только двумя электронами с противоположными спинами, то считается, что в молекуле существует одинарная связь, если четырем, расположенными, естественно, на двух орбиталях, то связь именуется двойной, если шестью — то тройной.

В общепринятых сейчас электронных формулах химических молекул одинарная связь изображается одной черточкой, соединяющей два атома, двойная — двумя, тройная — тремя. Вместо черточек можно использовать точки — каждую черточку заменяют двумя точками.

Чем больше общих электронов у атомов в такой молекуле, тем ближе, теснее, неразрывнее связаны они друг с другом. Расстояние между ядрами атомов в молекуле называется длиной связи и измеряется в нанометрах.

В газообразных молекулах фтора связь одинарная, и длина связи между ядрами атомов фтора в такой молекуле, как показали точные измерения, составляет 0,142 нанометра; в молекулах кислорода — двойная связь длиной 0,121 нанометра; в молекулах азота — тройная связь, и длина ее становится еще меньше: 0,11 нанометра.

Двойная и тройная связи значительно прочнее одинарной: чтобы разединить, например, молекулу азота на отдельные атомы, необходимо затратить в семь раз больше энергии, чем для разрыва одинарных связей молекулы фтора.

Особенно прочна ковалентная связь, если ее осуществляют несколько дружных электронных пар.

В случае ковалентной связи тоже соблюдается правило октета, установленное для ионной связи. Атому фтора, как мы знаем, не хватает только одного электрона, чтобы у него появилась завершенная восьмиэлектронная устойчивая оболочка, как у благородного инертного газа криптона.

Ковалентная связь с другим атомом-собратом позволяет фтору осуществить заветное стремление достроить внешнюю оболочку, ни у кого ничего не отнимая навсегда, как в ионной связи.

На общей молекулярной орбитали вокруг двух атомов фтора вращаются два электрона, и один из них — желанный дополнительный электрон, который каждый из атомов волен считать своим, столь необходимым ему для образования устойчивой октетной оболочки.

Истоки этой остроумной и красивой теории Льюиса можно найти еще в работах Бора, который, объяснив в 1913 году устройство атома водорода, старался перенести выдвинутые им принципы построения электронных орбит на молекулы.

Человечество с давних пор знало простую истину: объединившись, люди становятся сильнее. Прочность ковалентных химических связей, основанных на обобществлении электронов, доказывает, что и в микромире справедливы общечеловеческие представления...

Единство противоположного и... подобного

Как вы думаете, кому могла принадлежать фраза: «...Теория больше напоминает дипломатию, чем твердые убеждения»? Философу, писателю, художнику?

Автором этих необычайных для ученого слов является выдающийся английский физик Джозеф Томсон, в 1897 году определивший отношение заряда к массе для потока отрицательно заряженных электронов.

После работы Томсона началась эпоха точных измерений в мире мельчайших частиц вещества. Неужели собственный опыт — эксперимент всегда больше удавался Томсону, чем теоретические построения, — подсказал ему эти скептические слова?

Нет, теория в данном случае удостоилась иронической оценки скорее из свойственного, как писал академик Петр Леонидович Капица, людям науки и искусства чувства «...неудовлетворенности действительностью. Ученый недоволен существующей теорией и уровнем знания в его области науки...».

Теории строения атомов и молекул в начале XX века спешили сменить друг друга, поскольку ни одна из них не была в состоянии полностью объяснить все накопленные экспериментаторами научные факты.

А ведь верная теория должна не только подтверждаться экспериментально, но и освещать путь вперед, позволять рассчитывать, предсказывать новые явления!

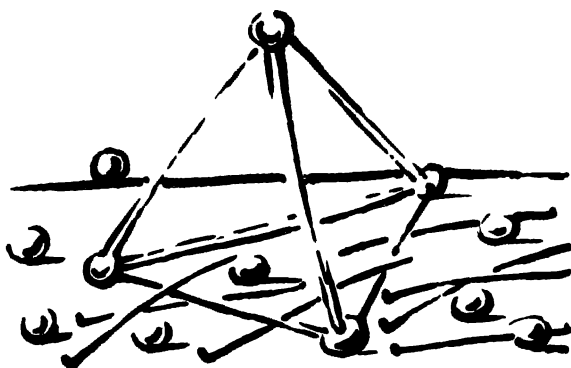
В одном из самых сложных разделов химии, разделе о химической связи, после создания теорий Косселя и Льюиса появилась надежда на возможность получения ясного, полного представления об устройстве молекул химических соединений.

Но тут же возникло новое затруднение — эти теории не могли ответить на вопрос: чем же определяется пространственное расположение атомов в молекуле?

Очень немногие из молекул в действительности выглядят такими же плоскими, как их изображение на листе бумаги.

Открытие рентгеновских лучей, сделанное в последние годы XIX века, и «просвечивание» с их помощью многих химических веществ доказало необычайное разнообразие взаимного положения атомов в молекулах, казалось бы весьма похожих по составу.

Почему молекула углекислого газа имеет линейную структуру, а сернистого газа — изогнутую? Фторид бора тригональную плоскую, а фторид азота — тригонально-пирамидальную? Четырехфтористый углерод



имеет тетраэдрическое строение, а молекула четырехфтористой серы похожа по структуре на ходули, и ее называют искаженной тетраэдрической...

Ученые усовершенствовали, развили и дополнили теорию химической связи Льюиса. И теперь, зная электронное строение отдельных атомов, можно достаточно уверенно предсказать не только прочность и длину связи этих атомов в определенной молекуле, но и их место в пространстве, занимаемом этой молекулой.

В 1940 году был предложен, а в 1957 году значительно улучшен метод расчета пространственного расположения атомов в молекулах, получивший название ОВЭП — по первым буквам фразы: отталкивание валентных электронных пар.

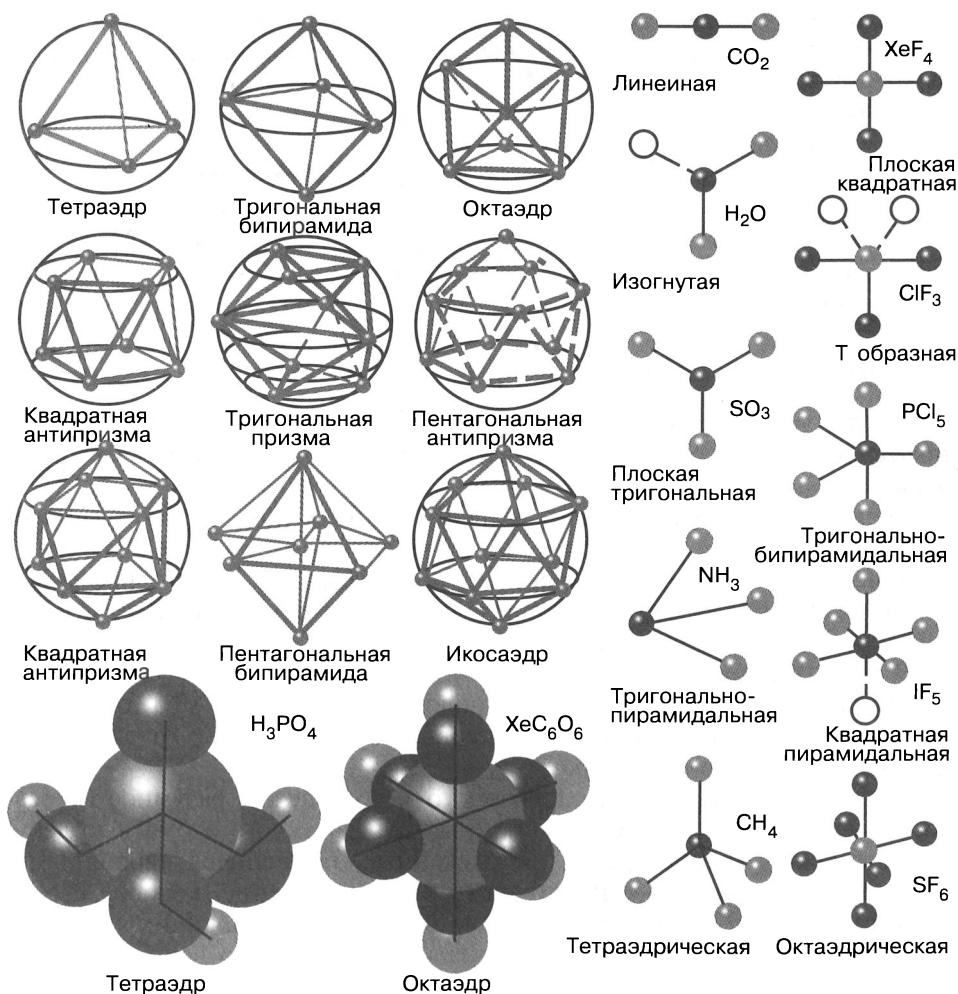
В основе этого очень плодотворного метода лежит разумное и весьма логичное утверждение: электронные пары каждого атома в молекуле, как связывающие, так и неподеленные, оставшиеся свободными, принимают только такое пространственное положение, которое сводит к минимуму возможное отталкивание всех пар, окружающих ядро данного атома. И это утверждение оказалось совершенно верным!

Помните, как поется в песне Б. Окуджавы: «Так природа захотела, почему — не наше дело...» Хотя в случае электронных пар довольно понятно, почему они хотят жить в мире со своими соседями, это ведь позволяет их молекуле обрести наиболее устойчивое и прочное состояние с минимальной энергией.

Если у центрального атома в молекуле нет неподеленных электронных пар и он все свои валентные электроны потратил на соединение с другими атомами, входящими в молекулу, то взаимное расположение атомов в такой молекуле легче всего установишь, вписывая ее внутрь воображаемой сферы самым простым образом.

И тогда окажется, что наименьшее отталкивание четырех электронных пар будет в случае расположения атомов в углах тетраэдра, ибо тетраэдр — наиболее лаконичная геометрическая фигура с четырьмя углами, которую можно вписать в сферу.

Для молекулы с пятью внешними атомами структура должна быть тригонально-бипирамидальной, с шестью атомами — октаэдрической.



Однако неподеленные электронные пары вносят свои поправки в эти легкие правила построения. Нет правил без исключений...

Свободные электронные пары находятся ближе к центральному атому, чем связывающие пары электронов, и поэтому сильнее отталкиваются друг от друга и от остальных электронных пар.

Именно неподеленная пара электронов, которая имеется в молекуле четырехфтористой серы в отличие от молекулы четырехфтористого углерода, где все электронные пары — связывающие, приводит к тому, что четкая тетраэдрическая структура пятиатомной молекулы несколько искажается и становится похожей на ходули.

Неподеленные пары электронов атомов серы и азота в молекулах сернистого газа и фторида азота тоже «виновны» в том, что структуры этих молекул называются соответственно изогнутой и тригонально-пирамидальной.

Разработанные учеными методы расчета позволяют заранее предсказать как правильную, так и неправильную пространственную геометрию молекулы, которую экспериментаторы еще только собираются «построить» из атомов определенных химических элементов!

Современные приборы дают экспериментаторам возможность проверить справедливость теоретических предсказаний. На молекулы вновь полученного вещества направляют поток квантов электромагнитного излучения с длинами волн от сотых долей миллиметра до нескольких сантиметров (часть спектра, соответствующая инфракрасной области и области коротких радиоволн). Молекулы поглощают кванты излучения определенной частоты, их атомы начинают энергичнее вращаться относительно соединяющей их связи, используя все «степени свободы», зависящие от симметрии молекулы. Получаемые в результате вращательные (метод радиоспектроскопии) и колебательные (метод инфракрасной спектроскопии) спектры позволяют ученым сделать вывод о пространственном расположении атомов в молекуле.

Кто перетянет канат

Очень часто на страницах книг, особенно научно-фантастических, мы встречаемся с существами, видящими сквозь непрозрачные стены, наблюдаем за таинственным просачиванием вполне осязаемых предметов через непреодолимые преграды, слышим о сказочных персонажах, умеющих пройти даже в игольное ушко.

Перенесемся теперь в стены современной химической лаборатории. Перед нами лежит непрозрачная желтоватая пластинка, похожая на керамику. Но даже при самом большом тысячекратном увеличении оптического микроскопа мы не сможем разглядеть в пластинке каких-либо сквозных пор или трещин.

Поставим пластинку внутрь стеклянной трубки — поперек потока водяных паров и каких-нибудь газов, например водорода, кислорода или просто воздуха.

Через несколько минут чуткие приборы и датчики покажут, что пластинка уверенно разделит пропускаемую смесь: окажется совершенно прозрачной для газов и задержит водяные пары, которые начнут на наших глазах оседать на поверхности пластинки.

Что за чудеса: одно материальное тело беспрепятственно проникает сквозь другое материальное тело?

Лишь зоркий луч электронного микроскопа, позволяющий в отличие от оптического увидеть даже отдельные молекулы, помог ученым понять причину волшебных событий на лабораторном столе.

Внутри большинства твердых веществ атомы и молекулы плотно упакованы, почти прижаты друг к другу. Среди них, однако, имеются исключения: расстояния между молекулами в таких веществах часто превышают размеры самих молекул. В некоторых телах существуют молекулярные пустоты, через которые и могут «пробираются» атомы и молекулы чужеродного вещества!

Образное название «молекулярных сит» получили материалы, в структуре которых имеются пустоты строго определенного размера. Через них могут проникнуть, например, только молекулы воды, а газы при этом освобождаются от лишней влаги. Вода способна войти в игольное ушко молекулярных пустот и застрять там.

Первыми узнали о существовании молекулярных сит (не догадываясь об этом!) еще древние греки. Они обнаружили, что некоторые камни жадно впитывают влагу и затем шипят при нагревании. Греки называли их цеолитами, что означает в переводе «кипящие камни», и это имя закрепилось за ними до наших дней.

У цеолитов по атомным понятиям и масштабам довольно рыхлая упаковка, в них образуются пустоты и окна, диаметр которых в зависимости от химического состава и структуры цеолита колеблется от 0,3 до 0,9 нанометра.

Ученые получили возможность, подробно изучив свойства и строение цеолитов, очищать газы от малейших следов влаги, разделять смеси газов, сортируя молекулы по размерам.

Молекулы, составленные из атомов разных элементов, отличаются от молекул из атомов одного и того же химического элемента не только причудливостью и разнообразием геометрических форм.

Электронные облака обобществленных электронов, соединяющие одинаковые атомы, имеют симметричную форму. При объединении двух разнородных атомов форма электронного облака вокруг них теряет симметрию, смещается к одному из ядер. В пространстве, занимаемом молекулой, возникает небольшой электрический заряд: ведь электрон теперь проводит больше времени у одного из нескольких атомов, составляющих молекулу.

Как здесь не вспомнить веселую игру с перетягиванием каната! Участники двух команд, взявшись за концы каната, изо всех сил стараются отобрать его у команды противника, будто забыв, что именно канат их связывает и объединяет...

Химическая связь, промежуточная по своему характеру между ионной и ковалентной, получила название полярной связи.

В полярных молекулах, кстати весьма распространенных в природе, и электроны отдельных атомов обобществлены, и заряд смещен в определенную сторону.

Полярные двухатомные молекулы линейной структуры — это крохотные электрические диполи, похожие на гантели с двумя полюсами.

Как же определить, в какую сторону смещен заряд в полярных молекулах?

Здесь полезно прибегнуть к шкале электроотрицательности химических элементов, предложенной в 1932 году знаменитым химиком, профессором Лайнусом Полингом, дважды лауреатом Нобелевской премии.

Шкала электроотрицательности располагает элементы в ряд по способности атомов этих элементов в молекуле притягивать к себе элект-

роны, участвующие в химических связях, и оценивает эту способность в условных относительных единицах.

Самый электроотрицательный элемент в таблице Менделеева — фтор. Он легко и охотно присоединяет к себе электрон, завершая свою внешнюю оболочку до октета, и у него наивысшее значение электроотрицательности — 4,1; самое маленькое у цезия — 0,86. А у калия, например, эта величина равна 0,91; у алюминия 1,47; у водорода 2,1; у углерода 2,5; у серы 2,6; у хлора 2,83; у азота 3,07; у кислорода 3,5.

Сравнение этих значений показывает, что электроотрицательность элементов также подчиняется Периодическому закону: в каждом периоде она обычно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а в каждой подгруппе — уменьшается.

Пользуясь шкалой электроотрицательности, можно предсказать форму распределения электронного облака в молекулах из разных атомов: при химическом взаимодействии валентные электроны всегда смещаются к атому с более высокой электроотрицательностью.

При разности электроотрицательностей больше 2 связь может считаться ионной; при разности 0,4—2,0 возникает ковалентная связь с частично ионным характером, и при разности меньше 0,4 связь считается чисто ковалентной.

Иногда говорят, что полярные молекулы имеют смешанный, ионно-ковалентный характер связи. Знание различия в электроотрицательностях атомов, составляющих данную молекулу, позволяет определить такую характеристику, как степень ионности ковалентной связи.

Степень ионности показывает в процентах, какая часть смешанной связи носит ионный характер. Например, в молекуле хлористого водорода степень ионности всего 17%, в молекуле фтористого водорода 41%, а степень ионности ковалентной связи в молекуле фторида калия составляет уже 83%!

Такие молекулы, состоящие из очень разных атомов и образующие тем не менее прочный и надежный союз, напоминают мне неразлучных литературных героев: Дон Кихота и Санчо Пансу. Возвышенный, готовый все отдать Дон Кихот и крепкий, прочно связанный с землей и запасающийся всем необходимым на двоих Санчо Панса соединены невидимыми узами братства, облаком взаимной любви.

Видимо, «вода и камень, лед и пламень не столь различны меж собой», как кажется на первый взгляд...

Пленяя друг друга

Рецепты в науке, к сожалению, не бывают универсальными... Представления Косселя и Льюиса не могли помочь ученым в предсказании свойств многоатомных молекул. Действительно, трудно предположить, чтобы в молекулах, состоящих из десятков и сотен атомов, выполнялись простые правила переноса или обобществления электронов между каждой парой атомов, входящих в молекулу.

Эксперимент все чаще отказывался подтверждать теорию, и при истолковании получаемых результатов приходилось делать все больше вольных исключений из правил.

Квантовая теория Бора позволила объяснить только спектр излучения атомов водорода. Идея немецкого ученого А. Зоммерфельда об эллиптических орбитах электронов в атоме помогла понять спектры излучения атомов щелочных металлов.

Ученые смогли расшифровать спектры излучения всех других атомов после создания квантовой механики и научились рассчитывать строение любых молекул благодаря достижениям молекулярной квантовой химии.

В чем же основное различие между теорией Бора и теоретическими представлениями создателей квантовой механики? Ведь Бор тоже опирался на понятие «кванта»!

Для Бора непрерывный ранее поток излучения разделился на частицы-кванты. В квантовой механике оказалась квантованной, состоящей из отдельных крохотных порций и энергия электрона в атоме водорода.

Создатели квантовой механики извлекли много чрезвычайно полезной информации о поведении таких частиц, как электроны, решая уравнения для волны. Ведь движение электрона вокруг ядра, по их представлениям, — это волновой процесс, колебание непрерывной стоячей волны.

Концы такой волны-струны не могут колебаться, они закреплены. И именно из-за этих, как говорят математики, граничных условий длина волны электрона может принимать только строго определенные значения: она должна укладываться по длине струны, стоячей волны или орбитали электрона обязательно целое число раз.

Длина волны электрона квантована! Рассмотрение, казалось бы, классического волнового движения привело опять к представлению о квантах, но уже о квантах волнового процесса, о строго определенных квантованных значениях, которые может принимать не только длина волны электрона, но и длина его орбитали. Не следует забывать, что мы говорим не о воображаемой линии, а об области наиболее вероятного пребывания электрона в пространстве вокруг ядра. Квантовую механику, видимо, справедливо называли раньше волновой механикой.

В теории водородного атома, выдвинутой Бором, было принято как постулат, как аксиома (в то время казавшаяся произвольной): электрон должен находиться на точно фиксированных орбитах, радиусы которых были рассчитаны автором теории. При этом не обсуждалось и не объяснялось, почему вводится подобное требование-постулат.

В квантовой, или волновой, механике электрон может находиться в любой точке вблизи ядра атома, но вероятность его пребывания в различных точках неодинакова. Движение электрона детально описывается уравнением Шредингера, которое играет в новой теории такую же роль, какая отведена законам Ньютона в классической механике.

Согласно квантовой механике следовало говорить не об орбите (траектории движения электрона), а об электронном облаке и о большей или меньшей электронной плотности в данной точке атома. Например, фраза «электрон находится в основном состоянии на расстоянии 0,053 нанометра от ядра» в терминах квантовой механики будет звучать так: «максимальная плотность электронных облаков сосредоточена на сферической поверхности радиусом 0,053 нанометра и быстро падает с увеличением радиуса».

Какой плодотворной иногда оказывается критика и придирический анализ даже самых новаторских теорий!

Великий художник и ученый Леонардо да Винчи сказал: «Противник, вскрывающий ваши ошибки, полезнее для вас, чем друг, желающий их скрыть».

Химики, вооруженные формулами квантовой механики, получили возможность рассчитать положение атомных орбиталей и затем «заселить» их электронами при переходе от одного атома к другому в таблице Менделеева. Ученые обнаружили при этом: если у электронов есть возможность выбора между орбиталями, то они предпочитают сначала разместиться на них поодиночке.

Электроны ведут себя так, как будто у них гордый, независимый нрав!

Метод молекулярных орбиталей, основной теоретический инструмент новой области науки — молекулярной квантовой механики (или квантовой химии), обогащает наши знания об образовании и строении молекул целым рядом новых представлений.

Теория ковалентных связей Льюиса исходила из предположения, что электроны, которыми атомы владеют совместно, всегда их соединяют; метод же молекулярных орбиталей теоретически предсказывает, что при комбинировании двух атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: одна с более низкой энергией, называемая связывающей, и другая с более высокой энергией — разрыхляющая. Связывающая орбиталь отвечает за сближение атомных ядер, а разрыхляющая — за их отталкивание.

Если электроны находятся на связывающей орбитали, то электронная плотность между ядрами атомов в молекуле повышается и ядра подтягиваются друг к другу; во втором случае плотность электронного облака велика по обе противоположные стороны от ядер, а в пространстве между ними равна нулю, и такое распределение электронного облака ослабляет, разрушает химическую связь. Для образования связи необходимо, чтобы число электронов на связывающих орбиталях было больше числа электронов на разрыхляющих.

Молекула водорода, в которой два общих электрона находятся, как известно, на связывающей орбитали, достаточно прочна.

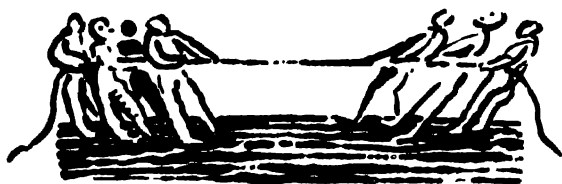
В молекуле гелия, по предсказаниям квантовой химии, два электрона с противоположными спинами должны находиться на связывающей молекулярной орбитали, а два — на разрыхляющей, что в сумме не дает химической связи. (Третий электрон не может появиться на

связывающей орбитали, т.к. он имел бы спин, параллельный спину одного из двух уже находящихся там электронов.)

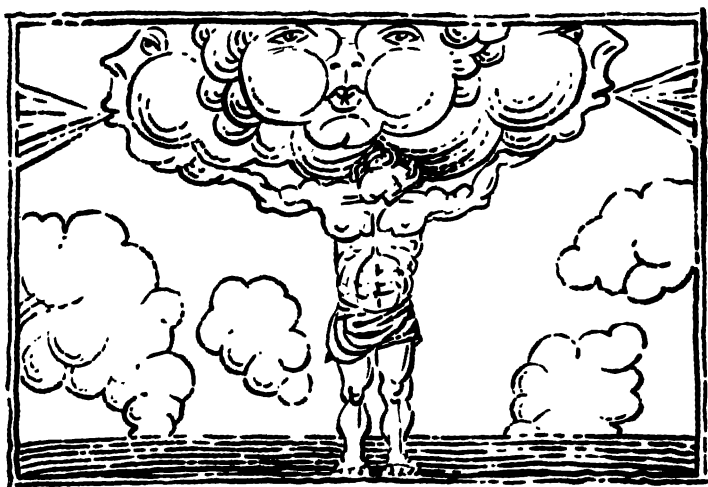
Молекула, состоящая из двух атомов гелия, до сих пор не обнаружена, что соответствует предсказаниям теории.

Атомы, более сложные по строению, чем атом водорода, вступая в химическую связь, предоставляют для образования молекулярных орбиталей все свои незанятые или частично занятые атомные орбитали, как правило, отличающиеся друг от друга энергетически. При этом атомные орбитали деформируются, «смешиваются», образуя одинаковые по форме и энергии молекулярные орбитали. Происходит выравнивание орбиталей по энергии — процесс, который химики называют гибридизацией.

Квантовая химия, используя компьютерные программы, необходимые для квантово-механических расчетов, позволяет определить форму и расположение в пространстве таких сложных орбиталей-гибридов!



ВЕЗДЕСУЩИЕ И НЕУЛОВИМЫЕ ГАЗЫ



Конечно, научная истина всегда пробьет себе путь в жизнь, но сделать этот путь скорым и более прямым зависит от людей, а не от истины.

П. Л. Капица

Перенесемся в... 1654 год. Мы присутствуем на одном из первых публичных опытов в истории науки.

На главной площади города Регенсбурга в присутствии большого числа зрителей, в том числе правителей и знатных граждан, готовится необычное представление.

В центре площади кузнецы соединяют два полых медных полушария, между которыми помещена кожаная прокладка. Соединяют без всяких болтов, просто прикладывая, прилаживая полушария друг к другу.

Из составленного пустотелого объема затем насосом на глазах у притихшей толпы был откачан воздух — через штуцер с краном, укрепленный на одном из полушарий.

Кузнецы перекрывают кран, и полушария уже не надо поддерживать руками. Окружающий воздух сомкнулся вокруг пустых полушарий и крепко их соединил. Зрители увидели целый медный шар!

К кольцам, прикрепленным к каждому из полушарий, привязали конные сбруи, в которые впрягли — ни много ни мало — по восемь

лошадей. В воздухе раздался свист кнутов, и лошади, рванувшись с места, с шумом и грохотом оторвали полушария от кожаной прокладки.

В центр площади вышел изобретатель опыта Отто фон Герике, по должности — бургомистр соседнего города Магдебурга, по призванию — истинный ученый.

Вместе с кузнецами он тщательнее и ровнее, чем в первый раз, установил прокладку между полушариями и чуть больше воздуха откачал из медного шара.

Теперь уже лошади, как ни старались, не смогли разорвать составной шар на полушария!

Давление воздуха, которым мы дышим, может быть таким могучим, что его нельзя одолеть даже с помощью многих лошадиных сил, самых мощных сил Средневековья.

Великолепными и точными опытами ученые XVI и XVII веков доказали существование давления атмосферы.

А что же представляет собой сам воздух, из чего он состоит? Много сил, труда и терпения потребовалось ученым, чтобы решить эту загадку природы.

Семейство газов, именуемое воздухом

Благодаря усилиям многих поколений исследователей мы знаем, что воздух — не самостоятельное химическое вещество. Воздух — это смесь газов.

Основным из составляющих воздуха для нас является кислород, которым дышат живые существа, — его в воздухе около 21% по объему. Разбавлен кислород большим количеством азота — 78% от объема воздуха и сравнительно маленьким объемом благородных инертных газов — их около 1%. Соотношение между этими постоянными составляющими воздух частями практически не зависит от того, в каком месте земного шара взята проба сухого воздуха.

В состав воздуха входят также переменные составляющие — углекислый газ и водяной пар, количество которых зависит от различных причин. Например, углекислого газа много в воздухе городов, лишенных зелени, водяного пара — над поверхностью океанов и морей.

В воздухе содержится сравнительно небольшое количество сернистого газа, аммиака, метана, закиси азота, водорода. Особенно насыщен ими воздух вблизи промышленных предприятий, газово-нефтяных месторождений или вулканов.

В верхних слоях атмосферы существует еще один газ — озон. Летает в воздухе и разнообразная пыль, которую мы можем легко заметить, глядя сбоку на тонкий луч света, попадающий из-за шторы в затемненную комнату.

Название «газ» ведет свое происхождение от греческого слова «хаос». Сжигая дубовые дрова и наблюдая, как от них остается небольшая кучка золы и появляются неизвестные еще в XVII веке газы, Ян Батист ван Гельмонт пришел к выводу, что дрова превращаются в лес-

ной дух. «Этот дух, — писал ван Гельмонт, — до сих пор неизвестный, я называю новым именем — газ».

Газы стали собирать под стеклянными колпаками, опущенными открытым концом в воду, изучать их химические реакции с твердыми и жидкими веществами, исследовать, используя приборы, подаренные химии ее вечной спутницей — физикой... Особенно помог ученым спектрограф, позволявший снимать у газов их индивидуальные «отпечатки пальцев».

Свет от лампочки или раскаленного стержня раскладывается в спектрографе с помощью стеклянной или кварцевой призмы на отдельные лучи с различной длиной волны, образующие спектр. Каждая цветная полоска спектра последовательно направляется на сосуд с газом. Фотоэлемент или термоэлемент, установленный за этим сосудом, «не досчитается» теперь некоторых лучей с характерной для изучаемого газа длиной волны в составе света, прошедшего сквозь сосуд.

Для возбуждения атомов и молекул каждого известного газа нужен свет, несущий строго определенную порцию энергии, зависящую от электронной структуры частиц газа.

По положению темных линий на месте поглощенных газом волн в спектре ученые безошибочно определяют его химическую природу.

Что же узнали ученые о свойствах отдельных газов, составляющих воздух? Каковы особенности их поведения?

Кислород. Невидимая бесцветная часть воздуха, без запаха и вкуса, которую справедливо называют газом жизни. Человек может десятки дней прожить без пищи, около недели — без воды и не более нескольких минут — без кислорода.

Еще в 1775 году Лавуазье писал: «...чистый воздух, проходя по легкому, претерпевает изменение, подобное тому, которое происходит при сгорании угля. Но при сгорании угля освобождается огневая материя (теплота): следовательно, такое освобождение должно происходить и в легком, в промежутке между вдыханием и выдыханием; и конечно, эта самая материя, распространяясь с кровью по телу, поддерживает температуру последнего постоянной...»

Окисление кислородом органических веществ пищи, взаимодействие кислорода воздуха с соединениями углерода и водорода, образно и точно сравниваемое Лавуазье с процессом сгорания угля, — основной химический процесс, поддерживающий существование живых организмов. И в то же время энергетический, физиологический, теплофизический и биохимический процесс, как строго сказали бы представители смежных с химией наук...



Вдыхая кислород, человек и животные непрерывно выдыхают углекислый газ, молекула которого состоит из одного атома углерода и двух атомов кислорода. Почему же содержание углекислого газа в атмосфере практически не возрастает? Как же поддерживается столь необходимое нам постоянное содержание кислорода в воздухе?

На помощь приходят вечные друзья человека — растения и Солнце. Энергия солнечных лучей помогает зеленым растениям осуществлять химическое превращение углекислого газа в виноградный сахар (глюкозу) с образованием свободного кислорода.

Сравнительно недавно ученые смогли понять очень интересные особенности этого важнейшего для существования жизни на Земле газообменного процесса между животным и растительным миром.

Установлено, например, что самыми активными «производителями» кислорода являются не растения, которые мы видим на суше, а бесчисленные мелкие водоросли, произрастающие в поверхностных теплых слоях морей и океанов. Подсчитано, что сухопутные растения вырабатывают ежегодно 53 миллиарда тонн кислорода, а водоросли — почти в десять раз больше!

Населению Земли и животным нужно две тысячи лет, чтобы исчерпать весь кислород атмосферы, а растениям и водорослям достаточно шестисот лет, чтобы восстановить массу кислорода в воздухе, окружающем Землю.

Заботу о постоянстве состава атмосферы Земли в основном проявляет Мировой океан. Дыхание океана, в котором растворены различные газы, поддерживает в строго определенной пропорции соотношение между газовыми составляющими воздуха. Океан всегда вовремя чуть добавляет или немного растворяет в себе какой-либо из газов, особенно кислород, который растворяется в воде лучше, чем любой другой из газов, входящих в состав воздуха.

Много кислорода и в твердых породах Земли. Известно около 1400 минералов, где кислород содержится в связанном виде, образуя разнообразные химические соединения. Самое простое и распространенное из них — диоксид кремния, состоящий из атома кремния и двух атомов кислорода — основа песка, которого так много в бескрайних раскаленных пустынях Земли!

Не удивительно, что кислород чаще находят в связанном состоянии, чем в свободном. Кислород — чрезвычайно активный химический элемент. Имеются соединения кислорода со всеми элементами таблицы Менделеева, кроме гелия, неона и аргона. Кислород входит в состав большинства жизненно важных соединений, и среди них — вода, белки, углеводы, жиры, костная ткань живых существ.

Необходим кислород и современной промышленности, без его участия нельзя получить ценные химические кислоты — серную и азотную. Только благодаря кислородному дутью удалось создать совершенные марки стали. Сгорание угля и природного газа, при котором происходит реакция окисления углерода и углеводородов, осуществляется на всех тепловых станциях мира. В кухнях веселый голубой огонек горящего газа помогает готовить пищу.

Увидеть кислород воочию можно лишь... охладив его до $-182,9^{\circ}\text{C}$. При этой температуре он представляет собой жидкость светло-голубого цвета, которую в теплоизолированных сосудах можно доставить туда, где в данный момент особенно нужен кислород.

Если у исследователя есть возможность понизить температуру до $-218,7^{\circ}\text{C}$, то жидкий кислород превратится на его глазах в красивые синие кристаллы.

Азот. В переводе с греческого это слово обозначает «безжизненный». Странное несоответствие — мы живем в атмосфере азота, примерно на четверть разбавленного кислородом, и именно этот газ, лишенный цвета и запаха, получает наименование «не поддерживающего жизни», «испорченного», «зловонного», «неполноценного», а по-немецки даже — «удушающего»!

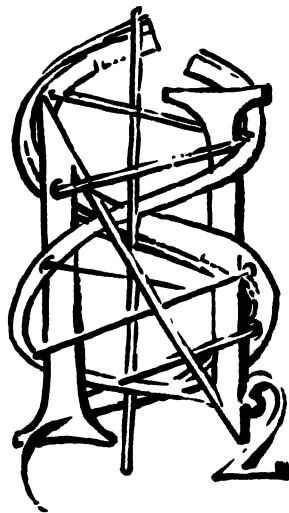
Действительно, для дыхания и горения необходим именно кислород, а не азот, но, как вскоре было показано убедительными опытами, природа поступила весьма разумно, растворив кислород воздуха в азоте.

Если в воздухе меньше 16% кислорода, то наступает кислородное голодание, а при вдыхании чистого кислорода в течение нескольких суток даже у совершенно здоровых людей начинается кислородное отравление и наступает отек легких. Видимо, содержание кислорода в количестве 21% по объему делает воздух наиболее подходящей для дыхания газовой смесью.

Лишь в условиях повышенного давления, например при спуске под воду на большие глубины, когда и содержание кислорода во вдыхаемом человеком воздухе не должно превышать 2—6%, азот перестает быть самым лучшим разбавителем кислорода. Азот, растворенный в крови в больших количествах, становится ядом для живого организма.

При слишком быстром подъеме с большой глубины у водолазов наступает кессонная болезнь: азот, растворимость которого в крови уменьшается из-за понижения давления, вскипает, и его пузырьки, мгновенно выделяясь из крови, закупоривают тонкие кровеносные сосуды. При рекордных погружениях глубоко под воду азот в искусственном воздухе, которым дышат исследователи подводного царства, заменяют на гелий: его растворимость в крови гораздо меньше и он не вызывает кессонной болезни.

Молекула азота имеет весьма прочное строение — образующие ее два атома азота обобществляют при соединении три пары электронов. Разорвать тройную связь достаточно трудно. Для этого необходимо затратить в четыре раза больше энергии, чем требуется, чтобы разделить на атомы, например, молекулу хлора.



Именно поэтому азот столь химически инертен — при обычных условиях в реакцию с азотом вступает лишь один элемент таблицы Менделеева — активный литий, образуя нитрид лития, состоящий из трех атомов лития и одного атома азота.

И это химическое «спокойствие» азота по отношению к окружающим его веществам — полезное свойство.

Если бы сильный окислитель, кислород воздуха, мог легко вступать в реакцию с азотом, то в воздухе постоянно и непрерывно образовывались бы ядовитые оксиды азота...

Хорошо также и то, что азот при определенных условиях все же участвует в создании сложных органических соединений, входящих в состав живых организмов и растений. Среди этих соединений — аминокислоты белков и дезоксирибонуклеиновая кислота, знаменитая ДНК, передающая наследственные признаки от одного существа к другому. В составе белков — 17% азота!

Одним из первых, кто обратил внимание на важную роль для роста растений и сельскохозяйственных культур азота, фосфора, калия, поглощаемых с водой из почвы, был известный немецкий химик XIX века Юстус Либих.

В 1840 году вышла из печати книга Ю. Либиха «Органическая химия в ее приложении к земледелию и физиологии», где впервые доказывалась необходимость возвращать почве те химические элементы, которые растения из нее непрерывно извлекают.

Справедливость этой мысли, лежащей в основе всего современного земледелия, Либиху пришлось пламенно доказывать в течение трех десятилетий!

«Профессор Либих выпустил для крестьян совершенно бессмысленную книгу, — писал один из его противников. — На ее страницах кишели и сменяли друг друга химические термины... Можно было прямо-таки с ума сойти от этих терминов».

Либих действительно подошел к решению проблемы урожайности полей чисто химическим путем. Тщательно изучив химический состав растений и почвы, Либих обнаружил, что почва в избытке содержит все необходимые растению элементы, кроме азота, калия и фосфора. Если мы хотим, чтобы поле всегда плодоносило, в почву необходимо вносить химические элементы, убеждал Либих в своей книге, в многочисленных статьях и выступлениях.

Ученый даже купил участок земли и стал сам выращивать на нем некоторые сельскохозяйственные культуры, удобряя почву соединениями фосфора и калия. Вполне достаточное количество азота, как сначала считал Либих, поглощается растениями из воздуха.

Первые образцы удобрений, полученные ученым, плохо растворялись в воде и в корни растений, видимо, проникали очень медленно.

«Урожая свеклы, клевера и картофеля не хватит даже для пропитания одной коровы», — честно сообщает Либих друзьям после первого года своих агрохимических опытов.

Проходит время, и Либих осознает несколько допущенных оплош-

ностей: воздушного азота растениям явно недостает, его следует вносить в почву вместе с фосфором и калием; минеральные удобрения должны поступать в землю в виде хорошо растворимых и легко усваиваемых солей. Либих и его последователи, которых становилось все больше, горячо взялись за новые и новые опыты.

Но азота много в атмосфере и сравнительно мало в воде и твердых породах земли — всего 0,01% по массе, в отличие от кислорода, очень распространенного в связанном виде в воде — 85,82% и в коре земли — около 47% по массе.

Видимо, азот длительное время «убегал» из земли в атмосферу. И сейчас азот продолжает с вулканическими газами переходить из «тверди земной» в воздух; известны даже места, где из-под земли бьют струи практически чистого азота.

Природа возвращает азот земле двумя необычными способами, призвав на помощь... молнии и бактерии. При огромной температуре в местах, где молния пронзает атмосферу, молекулы кислорода и азота активно реагируют друг с другом и с водяными парами атмосферы с образованием азотной кислоты и оксидов азота, поглощаемых почвой.

В атмосфере Земли ежегодно вспыхивает три с половиной миллиарда молний! Подсчитано, что благодаря их полезной химической деятельности почва получает до 15 килограммов азота на гектар...

В десятки раз больше азота поставляют почве и растениям особые азотфиксирующие бактерии. Некоторые из них образуют характерные наросты, или «клубеньки», на корнях растений семейства бобовых: на клевере, люцерне, люпине, горохе, фасоли. Питаясь соками растений, такие бактерии одновременно переводят свободный азот атмосферы в азотистые соединения, легко поглощаемые корнями растений.

Способностью сохранять, накапливать атмосферный азот обладают также распространенные простейшие морские организмы, называемые сине-зелеными водорослями, и некоторые виды дрожжевых и плесневых грибов.

Видимо, восхищение перед мудростью природы продиктовало крупнейшему русскому ученому, почвоведу и агрохимику Д. Н. Прянишникову такие слова: «Каждый куст люпина (или другого бобового) есть в сущности миниатюрный завод по утилизации атмосферного азота, работающий даром за счет солнечной энергии».

Плодородие почвы, обеспечивающей продуктами питания все возрастающее население земного шара, требует тем не менее еще большего обогащения земли минеральными солями и азотом.

В нескольких местах удалось найти залежи натриевой соли азотной кислоты — натриевой селитры. Богатейшее месторождение этого вещества, полезного для производства минеральных удобрений, было обнаружено, например, в чилийской пустыне Атакама в предгорьях Кордильер в Латинской Америке.

Но нельзя же все время полагаться на помощь природы!

И химики, осознав неотложность сложнейшей задачи — вернуть Земле часть столь необходимого ей атмосферного азота, принялись за работу.

Используя высокую температуру, давление и катализаторы — вещества, ускоряющие химические реакции (как правило, губчатое железо с добавками оксидов алюминия и калия), они сумели заставить азот соединиться с водородом и образовать молекулу аммиака, в которой на один атом азота приходится три атома водорода.

Затем аммиак (тоже при высокой температуре и благодаря вмешательству катализаторов) вступает в реакцию с кислородом. В результате, наконец, получается желанная азотная кислота — основа азотных минеральных удобрений.

Теперь на химических заводах производится в десятки раз больше натриевой и калиевой селитры, чем добывается из кладовых природы.

А крохотные азотфиксирующие бактерии продолжают бросать вызов химикам. И поиски низкотемпературных и более простых способов превращения свободного азота в связанный продолжают...

Благородные инертные газы. Инертные газы — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон — занимают главную подгруппу восьмой группы таблицы Менделеева. Каждый из них замыкает свой период таблицы — с первого по шестой.

На внешней электронной оболочке атомов, в основном определяющей химические свойства элементов, у всех инертных газов (за исключением гелия) восемь устойчивых электронов. У атома гелия — два.

Оба электрона атома гелия находятся на общей орбитали и имеют противоположные спины. Они очень прочно связаны с ядром.

Своей химической устойчивостью инертные газы напоминали всем благородные драгоценные металлы — золото и платину, и у них появилось второе наименование — благородные газы.

Инертные газы настолько безразличны в химическом отношении к другим веществам и элементам, что химики хотели одно время создать для них особую нулевую группу в Периодической системе.

Атомы инертных газов не вступают во взаимодействие не только с посторонними элементами, но и друг с другом. Молекулы инертных газов всегда одноатомны в отличие от двухатомных молекул кислорода, хлора, фтора...

Еще в двадцатые — тридцатые годы XX столетия, когда квантовая химия дала возможность ученым предсказывать свойства новых, не полученных в эксперименте молекул, известный американский химик Лайнус Полинг установил, что теоретически не исключено образование химических соединений с участием некоторых инертных газов и какого-либо из галогенов, например фтора.

На внешней электронной оболочке фтора семь электронов, и до образования устойчивого октета из восьми электронов ему не хватает всего одного электрона, который он готов «отнять» при благоприятных условиях даже, например, у безразличного ксенона.

В 1962 году в химических журналах появились статьи с описанием свойств полученных наконец непривычных соединений ксенона с фтором. Еще одно предсказание квантовой химии сбылось!

С тех пор химики синтезировали более 150 химических соединений ксенона, криптона и радона — фторидов, хлоридов, оксидов, кислот, солей и даже нитридов.

Представление о химической исключительности инертных благородных газов ушло в прошлое, и вместо предполагаемой нулевой группы «неприступные» доселе газы были с веским основанием оставлены в полноценной восьмой группе таблицы Менделеева.

История открытия инертных газов так же необычна, как и их свойства.

Еще в 1785 году Кавендиш обратил внимание на странный пузырек неизвестного газа, остающийся в стеклянном сосуде с воздухом, который он длительное время «пробивал» электрической искрой.

Более чем сто лет спустя, в 1894 году, английские ученые Джон Рэлей и Уильям Рамзай обнаружили в азоте, полученном ими из воздуха, около 1% нового инертного газа. В азоте, выделенном при разложении азотных химических соединений, похожей примеси никогда не наблюдалось!

Спектрограф подтвердил: газ, столь долгое время «прятавшийся в тени» атмосферного азота, действительно представляет собой самостоятельный элемент, имеющий свой особый спектр.

Новый газ оказался еще более химически инертным, чем азот, и в связи с этим получил название «аргон» — от греческого слова «недействительный».

В 1895 году У. Рамзай обнаружил в газах, выделенных при нагревании из минерала клевеита, еще один инертный газ — гелий. Оба инертных газа заняли принадлежащие им места в Периодической таблице: гелий — в конце первого, а аргон — в конце третьего периода таблицы.

Рамзай отчетливо понял, что в этом расположении инертных газов на правом фланге Периодической таблицы есть строгая закономерность. И другие периоды — второй, четвертый, пятый и шестой — должны заканчиваться химическими элементами, имеющими свойства инертных газов и атомные номера: 10, 36, 54, 86.

Проницательный английский химик и его многолетний соратник, изобретатель и конструктор установок по разделению газов Морис Траверс, приступили к напряженной работе. Экспериментаторы исследовали все более мелкие порции газов, которые они добывали испарением при строго определенной температуре предварительно сжиженного охлаждением воздуха.

Терпение и настойчивость ученых были вознаграждены. Им удалось обнаружить в воздухе еще три новых инертных газа: неон (по-гречески «новый»), криптон («скрытый»), ксенон («чуждый»), с атомными номерами — 10, 36, 54.

Для извлечения из воздуха и изучения свойств одного только неона Рамзай и Траверс переработали около ста тонн жидкого воздуха!

В самом начале XX века физики, изучавшие явление радиоактивности, обнаружили, что в результате цепи превращений в ряду нестойких радиоактивных элементов, таких, как радий, часто образуется и новый инертный радиоактивный газ, получивший название «радон», производное от слова «радий».

Рамзай подробно описал свойства радиоактивного газа. Его, как оказалось, можно по праву разместить в клеточке Периодической таблицы с атомным номером 86.

За открытие и исследование свойств инертных газов У. Рамзай в 1904 году был удостоен Нобелевской премии.

Верный последователь Менделеева, считавший себя учеником русского химика, Рамзай своими работами по целенаправленному поиску и изучению новых инертных газов еще больше укрепил веру ученых в Периодическую систему элементов.

С первых дней открытия инертные газы сделались верными помощниками людей в самых разнообразных делах.

Появление повышенного количества растворенного гелия и радона в источниках подземных вод за несколько дней до землетрясений позволяет предсказать приближение этих опасных стихийных бедствий.

Купание в радоновых ваннах излечивает некоторые тяжелые болезни.

Даже красные и синие рекламные надписи на вечерних улицах наших городов и те напоминают нам об инертных газах: в ярких трубках, образующих цветные буквы, светятся неон и аргон!

Переменные составляющие атмосферы. В воздухе совсем немного переменных составляющих — углекислого газа, водяных паров, озона, самой разнообразной пыли, но, видимо, из-за изменчивости и непредсказуемости поведения этих составляющих воздушной атмосферы Земли ученые сейчас особенной тщательно исследуют их свойства.

От того как будет изменяться в ближайшем будущем содержание именно этих компонентов атмосферы, зависит возможность изменения климата, резкого потепления на Земле, при котором растопится значительная часть полярных льдов и вода морей и океанов зальет большие участки суши. И решающее слово здесь — за углекислым газом.

Статьи в научных журналах наших дней полны тревожных сообщений: концентрация углекислого газа в атмосфере по сравнению с XIX веком увеличилась на 11%, поэтому температура близких к Земле слоев воздуха поднялась на один градус.

Углекислый газ (и водяной пар) свободно пропускает на Землю тепловое излучение Солнца и сильно задерживает обратное излучение Земли. Когда содержание углекислого газа в атмосфере возрастает, температура воздуха также увеличивается, поскольку атмосфера удерживает больше тепла. Было вычислено, что при удвоении содержания углекислого газа в атмосфере температура земной поверхности по сравнению с современной повысится на четыре градуса. Это явление

получило название «парникового эффекта», так как оно напоминает способ, которым сохраняют тепло в парниках и оранжереях в солнечный день.

Если промышленные выбросы углекислого газа в атмосферу от тепловых электростанций, автомобилей и химических производств будут продолжать возрастать, то, по оценкам некоторых ученых, в XXI веке средняя температура воздуха «подпрыгнет» на 12 градусов, начнут таять материковые и океанские льды, затопляя сушу, грозя обитателям Земли «всемирным потопом».

У сторонников подобных весьма обоснованных опасений есть оппоненты. Эти ученые тоже считают, что повышение содержания углекислого газа в атмосфере, безусловно, опасно — воздух может стать непригодным для дыхания людей и животных. Что же касается климата, то, как известно, история Земли всегда сопровождалась его изменениями: так, в средних широтах когда-то произрастали тропические леса, но было и такое время, когда землю там покрывали ледники. Может быть, наблюдаемое в наши дни повсеместное потепление представляет собой естественный процесс в эволюции планеты?

Небольшие концентрации углекислого газа в воздухе необходимы не только растениям, но и живым существам: он возбуждает и регулирует процессы дыхания, поддерживает на постоянном уровне кислотность жидких сред организма — крови, лимфы.

Но при повышенном содержании углекислого газа во вдыхаемом воздухе — от 3 до 10% — может наступить тяжелое отравление, а при концентрации больше 10% — потеря сознания и остановка дыхания...

И так ведет себя тот самый безобидный бесцветный газ, который используется для получения газированной воды, не говоря уже о его другом применении — сухой лед из твердого, охлажденного и затем спрессованного углекислого газа мы часто видим в контейнерах с мороженым.

По своему влиянию на свойства атмосферы водяные пары очень похожи на углекислый газ. Только, пожалуй, те изменения, которые происходят в окружающей нас природе при воздушных путешествиях водяных паров, доставляют нам гораздо больше зрительных впечатлений.

Причудливые белые облака в ясном синем небе, сиреневые туманы и грустные осенние дожди, морозные узоры на зимнем окне, сверкающий поскрипывающий снег — это лишь небольшая часть удивительных превращений, которые совершаются с водяными парами в атмосфере и на земле.

Конечно, водяным парам при этом помогают много добровольных и усердных «соисполнителей». Горячие лучи Солнца способны за год перевести в пар слой воды толщиной около двух метров. Мельчайшие пылинки служат центрами кристаллизации переохлажденных



(охлажденных ниже 0°C без образования льда) капелек воды в верхних слоях атмосферы, где зарождаются проливающиеся на нас дожди. Мороз заставляет водяные пары превращаться в снежный ковер, устилающий землю с наступлением зимы.

Всего несколько процентов от массы атмосферы составляют водяные пары даже при максимально возможной влажности воздуха, именуемой стопроцентной, а как неузнаваемо при этом меняется все вокруг!

В ясную солнечную погоду количество водяных паров в атмосфере можно определить, измерив прозрачность воздуха по отношению к невидимым инфракрасным лучам, испускаемым Солнцем.

При исследовании атмосферы с помощью другого спектрографа, способного измерять энергию коротковолновой части солнечного спектра, ученые неожиданно обнаружили полное отсутствие ультрафиолетовых лучей с длиной волны менее $0,29$ микрометра. Но ведь в спектре Солнца, как хорошо известно из исследований, выполненных с помощью ракет и космических аппаратов за пределами атмосферы Земли, таких лучей достаточно много. Почему же они не достигают Земли?

Их удерживает озон, близкий родственник кислорода. В молекуле озона три атома кислорода. В верхних, разреженных слоях атмосферы под влиянием энергичных коротковолновых ультрафиолетовых лучей Солнца с длиной волны менее $0,18$ микрометра обычный двухатомный кислород расщепляется на отдельные активные атомы, которые затем присоединяются к двухатомным молекулам кислорода. Концентрация озона максимальна на высоте $20\text{--}25$ км. Если бы весь озон удалось собрать у поверхности Земли, то толщина его слоя при атмосферном давлении составила бы всего 3 мм.

Поглощая из спектра Солнца ультрафиолетовые лучи с длиной волны менее $0,29$ микрометра, разрушительно действующие на клетки растений, слой озона защищает зеленые луга и рощи, красота которых радует нас.

Очень важно сохранить в неприкосновенности над Землей «озоновый щит», весьма чувствительный к появлению в нем посторонних химических соединений, содержащихся, например, в выхлопных газах сверхзвуковых самолетов.

Наибольший вред нежному озоновому слою наносят атомы хлора, входящие в состав некоторых веществ, используемых нами для создания давления в аэрозольных баллончиках и для охлаждения продуктов в холодильных установках. Этот класс веществ получил название фреонов. На высоте $25\text{--}30$ км под действием ультрафиолетовых лучей фреоны распадаются с образованием атомов хлора, которые вступают в реакции с озоном, разрушая его. В 1985 году в столице Австрии Вене представители 44 государств подписали получившую широкую известность «Конвенцию по охране озонового слоя». Впервые человечество объединилось перед лицом грозящей планете Земля опасности. Опасности, исходящей от человека...

Облака Вселенной

Водород и гелий — основные газы нашей Вселенной. Из водорода состоят почти целиком многие звезды и атмосфера таких планет-гигантов, как Сатурн и Юпитер. Известны скопления водорода с массой, в миллиарды раз превышающей массу Солнца. В межпланетном пространстве плавают огромные облака водорода, о размерах и движении которых ученые узнают по испускаемому ими радиоизлучению с длиной волны 21 сантиметр.

Атмосфера Солнца практически целиком состоит из водорода и гелия.

При синтезе ядер гелия из ядер водорода — протонов — в ходе целой цепи термоядерных реакций выделяется то огромное количество энергии, которое поддерживает высокую температуру Солнца на протяжении миллиардов лет.

И при таком водородногелиевом окружении атмосфера и поверхностные слои Земли содержат очень мало этих газов в свободном состоянии.

В воздухе, которым мы дышим, не более пяти десятитысячных долей водорода по объему.

Ученые считают, что водород и гелий ускользнули из атмосферы Земли в первый период ее образования как планеты. Ведь водород, например, более чем в 14 раз легче воздуха!

Не исключено также, что, соединившись с металлами и образовав прочные и достаточно тяжелые гидриды, водород в виде таких химических соединений опустился ближе к ядру Земли, где существует и поныне.

Эту мысль высказал выдающийся русский ученый академик В. И. Вернадский. Возможно, именно поэтому в вулканических газах водорода гораздо больше, чем в атмосфере Земли. Иногда свободный водород составляет до 50—60% извергаемых вулканами газов!

Поведение и свойства водорода продолжают интересовать ученых.

Согласно современным представлениям о поведении элементарных частиц, ядро протона не может быть вечным. В природе происходит распад каждого протона один раз в... Трудно описать словами неимоверно большое количество лет продолжительной (но все же не вечной!) жизни протона; здесь не годятся такие числа, как миллионы, миллиарды и триллионы. Протоны существуют без распада более десяти в тридцатой (!) степени лет.

Ядер водорода много в окружающем нас мире, и нескольким из них в какое-то мгновение уже пора распадаться. Именно это явление исследователи многих стран мира надеются экспериментально обнаружить...

Не менее полезным для изучения процессов в мире элементарных частиц оказался второй после водорода по распространенности во Вселенной химический элемент — гелий. Около 23% всей массы космического вещества приходится на его долю.

Второй во Вселенной и в Периодической таблице Менделеева, гелий зато — первый элемент, связавший воедино мир ядер и электронов — и необъятную Вселенную. Именно в этой роли гелий появился перед людьми, ибо открыт он был в атмосфере Солнца.

Впервые характерную для гелия яркую желтую спектральную линию ученые увидели в спектрометрах, предназначенных для исследования спектра излучения Солнца во время солнечного затмения 18 августа 1868 года.

Спектрометрах удивительных, которые по праву можно было называть небесно-земными...

Источником излучения в них служил не раскаленный стержень из тугоплавкого электропроводного материала, а Солнце, удаленное от Земли на расстояние около 150 миллионов километров. Исследуемым объектом являлась не пробирка с химическим веществом, а газы в атмосфере Солнца.

Лишь стеклянные призмы, разлагавшие на цветные составляющие свет Солнца, прошедший сквозь его газовую оболочку, и чувствительные приемники излучения были расположены на Земле.

Ученые смогли убедиться, что наряду с водородом, уже давно обнаруженным на Земле, в состав атмосферы Солнца входит доселе неизвестный газ, получивший название «гелий» — солнечный.

Уже много лет спустя, когда удалось отыскать гелий на Земле, в лабораториях были подробно изучены свойства этого газа и строение его атомов.

Химический элемент с зарядом ядра, равным двум, и двумя электронами еще не раз удивлял ученых. Оказалось, что его труднее, чем любой другой газ, превратить в жидкость. Для этого потребовалось охладить гелий до температуры около -268°C .

Но жидкий гелий сторицей вознаградил ученых. Именно у жидкого гелия впервые были экспериментально обнаружены два удивительных свойства — сверхтекучесть и способность передавать тепло практически без потерь, благодаря полному отсутствию вязкости и мгновенному перемешиванию слоев жидкости.

Все новые открытия продолжал приносить в науку и водород.

Простота строения атома водорода постоянно увлекала (и до сих пор увлекает!) ученых на путь смелых экспериментов и идей.

Ядро атома водорода состоит из положительно заряженного протона, в то время как ядра других химических элементов содержат не только протоны, но и нейтроны, не имеющие заряда.

Может ли существовать водород, в ядре которого, кроме протона, будут находиться один или два нейтрона?

Оказалось, что может. Профессор Калифорнийского технологического института Г. Юри еще в начале тридцатых годов XX столетия, проводя со своими помощниками длительное разложение воды электрическим током, обнаружил, что в составе водорода, выделявшегося на последних стадиях электролиза, имеется его изотоп с атомной массой, близкой к двум. Ядро этого водородного изотопа, названного дейтерием, содержит наряду с протоном один нейтрон.

В природе дейтерия намного меньше, чем обычного водорода. В морской воде, например, на 5,5 тысяч атомов водорода приходится один атом дейтерия, а в снегу — один атом дейтерия можно отыскать, если «перебрать» 9 тысяч атомов водорода.

Еще реже встречается третий изотоп водорода — тритий, у которого в ядре один протон и два нейтрона.

Для развития правильных представлений о строении вещества это не имело принципиального значения. Самым важным был строго установленный научный факт — редкие, странные изотопы водорода реально существуют! Факт, хорошо объясняющий причину, почему атомная масса водорода имеет значение, отличное от единицы: как правило, химические соединения включают в себя водород, представляющий смесь всех трех изотопов — в той их пропорции, которая существует в природе.

Из дейтерия и кислорода вскоре была «изготовлена» знаменитая тяжелая вода, плотность которой оказалась на 10% больше плотности обычной воды. Тяжелая вода необходима для работы ядерных котлов, а сам дейтерий принимает деятельное участие в реакциях, которые будут использованы в еще более эффективных термоядерных реакторах.

Водород, как объект исследований, еще раз привлек физиков и химиков своей способностью лишаться единственного электрона. Ни один химический элемент не может отдать до конца все свои электроны, хотя их у других элементов намного больше, чем у водорода.

На орбиталь атома водорода вместо электрона, как выяснилось, может быть «запущена» другая элементарная частица с отрицательным зарядом, например мюон, имеющий массу, в 207 раз превышающую массу электрона. Электрон, покинувший родной протон, в свою очередь способен составить с такой положительной частицей, как позитрон, новый водородоподобный атом, названный позитронием.

Позитрон подобен электрону во всем, кроме заряда, и обе частицы, составляющие позитроний, начинают как бы кружиться в вальсе вокруг общего для них центра тяжести.

Необычные образования удалось получить в достаточном количестве, чтобы тщательно исследовать их свойства. Возникло даже новое научное направление — химия позитрония, в развитие которой большой вклад внес академик В. И. Гольданский.

Позитроний оказался чрезвычайно яркой «меткой», которую полезно присоединять к другим атомам водорода для исследования быстрых химических реакций с его участием.

Химические свойства позитрония и водорода очень похожи, но позитроний выделяет гамма-излучение, по которому его путь в веществе или при каких-либо быстрых взаимодействиях можно проследить с высокой точностью.

Облака Вселенной продолжают углубленно изучаться...

На воздушном шаре — за газовыми законами

4 июня 1783 года в окрестностях французского города Лиона братья Жозеф и Этьен Монголфье впервые показали широкой публике изобретенный ими воздушный шар.

Сначала зрители увидели перед собой большой льняной мешок, оклеенный бумагой. Когда мешок наполнили горячим воздухом, поднимавшимся от костра, в котором жгли мелко нарезанную солому, он превратился в шар диаметром одиннадцать метров. Шар легко оторвался от земли и пролетел за десять минут около трех километров.

Нагретая смесь газов воздуха, легких и невидимых, позволила предмету, сделанному человеком, преодолеть наконец земное притяжение и взмыть вверх.

Теплый воздух очень скоро был заменен еще более легким чистым водородом, когда энтузиасты стали запускать шары в Париже под руководством ученых.

Место костра заняла... химическая установка, правда пока очень простая, в которой водород выделялся в результате реакции между серной кислотой и железными опилками.

Несколько дней пришлось заполнять водородом шар из пропитанной каучуком шелковой ткани, но зато улетел такой шар на небывало далекое расстояние — 28 километров!

Жители парижского пригорода, увидев круглое чудовище, упавшее им на головы прямо с неба, так испугались, что разорвали шар на мелкие кусочки.

Они не подозревали, что в их руках историческая реликвия, ценное свидетельство первых робких шагов человечества на пути в космос.

В конце лета этого же года поднялся в воздух и благополучно спустился воздушный шар с животными, до тех пор не умевшими так высоко летать: в корзине-клетке, привязанной к шару, находились утка, петух и баран.

25 ноября 1783 года состоялся наконец долгожданный полет шара, управляемого первыми храбрыми пилотами.

Дальнейшие летные успехи зависели от способности исследователей понять и правильно применить основные законы поведения газов в условиях различных давлений и температур.

Ко времени первых полетов воздушных шаров науке был известен лишь один газовый закон: при постоянном количестве газа и одинаковой температуре объем газа обратно пропорционален его давлению, сформулированный англичанином Робертом Бойлем и французом Эдмом Мариоттом еще в конце XVII века.

Остальные газовые законы были открыты после успешных запусков воздушных шаров.

В 1802 году знаменитый французский химик и физик Жозеф Гей-Люссак вывел второй газовый закон: при постоянном давлении и количестве газа изменение его температуры на один градус приводит к изменению объема газа на $\frac{1}{273}$ часть того объема, который он занимал при 0°C.

Если мы эту зависимость будем изображать графически, то из графика станет очевидной очень интересная особенность в поведении газов: при значении температуры, равной $-273,15^{\circ}\text{C}$, объем газа должен стать нулевым!

Длительное размышление над этим следствием точно установленного закона природы привело в конце XIX века известного ученого лорда Кельвина к выводу, что температура $-273,15^{\circ}\text{C}$ является самой низкой температурой на свете.

Лорд Кельвин предложил общепринятую сейчас абсолютную шкалу температур, где точка $-273,15^{\circ}\text{C}$ является нулем. В шкале Кельвина знакомый нам 0°C превращается в $273,15\text{ K}$.

Жак Шарль, соотечественник Гей-Люссака, установил, что давление и абсолютная температура газа при его постоянном объеме и количестве также связаны прямой пропорциональной зависимостью.

Оба известных французских ученых изучали поведение газов не только в лаборатории.

1 декабря 1783 года Ж. Шарль участвовал в одном из первых полетов на воздушном шаре, наполненном водородом, и поднялся на высоту 3,5 километра.

В 1804 году этот рекорд был превзойден коллегой Ж. Шарля в науке — Гей-Люссаком, который достиг на воздушном шаре самой большой по тем временам высоты: 4 километра над землей!

Почему именно водород оказался легче остальных газов, в том числе их смеси — воздуха?

И на этот вопрос техники воздухоплавания вскоре помогли ученым ответить газовые законы, если к их числу отнести (что, впрочем, вполне справедливо) гипотезу, высказанную Авогадро в 1811 году.

При одинаковых давлении и температуре количество молекул в равных объемах газов одинаково, заключил Авогадро, и, следовательно, как правильно решили сторонники его гипотезы, например Канниццаро, плотность газа пропорциональна его молекулярной массе. У водорода — самая маленькая молекулярная масса, и он, естественно, оказывается легче всех других газов.

Химики привыкли взвешивать вещества, даже такие ускользающие из рук, как газы, и поэтому очень полезным оказалось введенное в науку понятие о молярной массе, массе одного моля вещества, численно совпадающей с его атомной или молекулярной массой.

При нормальных условиях, за которые приняты температура 0°C и давление в 1 атмосферу, равное 760 миллиметрам ртутного столба, моль любого газа занимает объем: 22,4 литра.



Объем и вес нового неизвестного газа, точно измеренные в лаборатории, дают возможность исследователю узнать молекулярную массу и тем самым — химическую природу газа.

В середине XIX века было установлено, что газовые законы лучше и точнее всего соблюдаются при высоких температурах и низких давлениях.

При больших давлениях, когда газ сильно сжимается, нельзя пренебрегать, как это делали авторы газовых законов, реальным объемом молекул газа, хотя он и кажется очень маленьким по сравнению с расстоянием, отделяющим газовые молекулы друг от друга.

При очень низких температурах молекулы газа движутся медленно и между ними возникает взаимное притяжение, которое тоже не принималось во внимание при выводе газовых законов.

Поправки в газовые законы в виде коэффициентов, учитывающих реальные свойства молекул газа, ввел в 1873 году голландский ученый Ян Ван-дер-Ваальс.

Газовые законы, выведенные Р. Бойлем, Э. Мариоттом, Ж. Гей-Люссаком, Ж. Шарлем, А. Авогадро, стали с тех пор называться законами идеальных газов, но, пользуясь поправками Я. Ван-дер-Ваальса, эти законы удастся применять, описывая поведение реальных газов даже в условиях больших давлений и очень низких температур — вплоть до того момента, когда газ превращается в жидкость.

Проницательные умозаключения

Много полезных предсказаний, подтвержденных экспериментами, позволила сделать молекулярно-кинетическая теория идеальных газов, созданная во второй половине XIX века трудами Людвиг Больцмана, Джеймса Максвелла и других ученых.

Беспорядочное, хаотичное движение газовых молекул, разделенных пустыми пространствами, во много раз превышающими их размеры, неужели его можно описать строгими математическими формулами?

Оказалось, что можно, если сделать несколько упрощающих расчет предположений.

Необходимо, в частности, рассматривать молекулы как крохотные жесткие шарики, которые двигаются постоянно и прямолинейно, пока не ударятся друг о друга или о стенки сосуда: при этом шарики не тратят силы на трение, а только передают часть своей кинетической энергии стенкам сосуда, чем и объясняется оказываемое ими давление.

С ростом температуры повышается давление, что происходит благодаря увеличению кинетической энергии молекул.

Отсюда можно сделать вывод: такая очевидная, всеми ощущаемая, но немного таинственная характеристика, как температура, представляет собой просто меру интенсивности молекулярного движения.

При своем движении молекулы распределяются по вероятным скоростям согласно закону Максвелла — Больцмана: чем выше темпера-

тура, тем больше средняя скорость молекул, но при этом число молекул, имеющих среднюю скорость, уменьшается, а распределение молекул по скоростям становится более широким.

Чем тяжелее молекула, тем медленнее она движется. Средняя скорость молекул водорода (при нормальных условиях) равна 1840 м/с, молекул кислорода — 480, а атомов ртути в парообразном состоянии — 170 м/с.

Теория позволяет вычислить среднюю длину свободного пробега молекул между двумя столкновениями. Молекулы кислорода и азота, например, свободно пролетают, прежде чем сталкиваются с другими молекулами, при нормальных условиях расстояние около 100 нанометров. (Напомним, что нанометр в миллион раз меньше миллиметра.) При этом между молекулами происходит 5 миллиардов столкновений в секунду!

Если измерить плотность одного моля газообразного и твердого углекислого газа, то, используя закон Авогадро, можно определить: в газообразном состоянии молекула углекислого газа занимает объем куба с ребром длиной 3,34 нанометра; в плотно упакованном твердом веществе каждой такой молекуле отводится кубик, ребро которого составляет всего 0,36 нанометра.

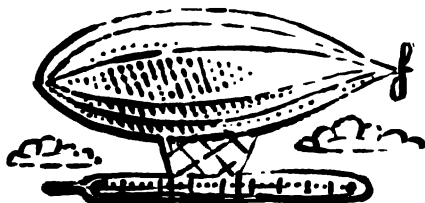
Немногим более тысячной доли объема газа занято молекулами.

Созданные химиками и физиками XX века методы анализа подтвердили: расчеты, выполняемые в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, правильно описывают реальное поведение и свойства газов.

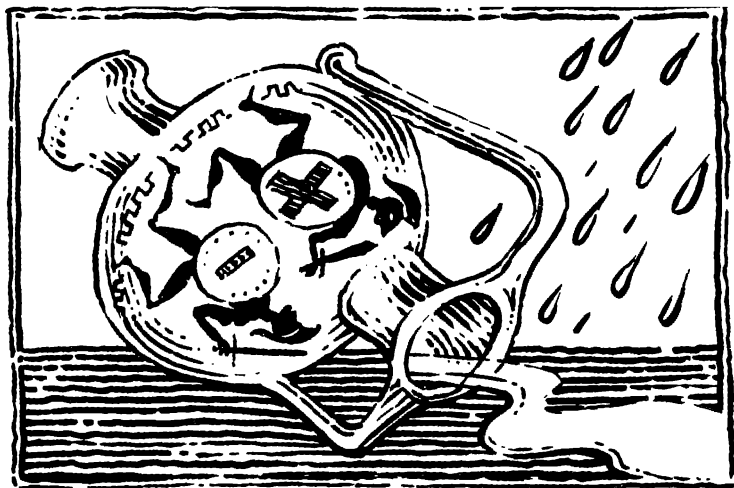
Удивительно глубоко проникли ученые в странные и, как казалось когда-то, непостижимые особенности поведения газов! Вспоминаются строки из «Фауста» Гете:

Однако есть ли что милей на свете,
Чем уноситься в дух былых столетий
И умозаключать из их работ,
Как далеко шагнули мы вперед?

Крупные научные открытия всегда вызывают чувство справедливой гордости, но мысль человеческая, к счастью, никогда не успокаивается на достигнутом, познанном, объясненном и всегда устремлена в незнание.



Жидкости, постоянные в своей изменчивости



Природа окружает нас загадками, и попытка их решения принадлежит к величайшим радостям жизни.

У. Рамзай

Науке свойственно стремление к познанию первооснов окружающего нас мира. Видимо, в этом отражается извечное желание людей доискаться до истины, постичь скрытый единый смысл внешне непохожих явлений. «Во всем мне хочется дойти до самой сути...» — писал прекрасный советский поэт Б. Л. Пастернак.

Многих успехов добились ученые на этом пути. За разнообразием химических элементов, например, удалось разглядеть общую для них структуру атома, состоящего из положительно заряженного ядра и «планет»-электронов.

И вот настала очередь раздумий над проблемой прямо противоположного свойства: почему одинаковые атомы и молекулы, находясь в газообразном, жидком или твердом состоянии, выглядят и ведут себя совершенно по-разному?

Черно-серые с металлическим блеском кристаллы йода при быстром нагревании до 114°C в колбе с очень узким горлом превращаются в буро-коричневую жидкость, которая при дальнейшем повышении температуры легко возгоняется, образуя пары «великолепного фиолетового цвета», как писал в 1811 году первооткрыватель йода французский химик-технолог Б. Куртуа.

Химический анализ, выполняемый с помощью самых современных методов, бесстрастно свидетельствует: во всех трех состояниях анализируемое вещество состоит из двухатомных молекул йода.

Вероятно, в газе, жидкости и твердом теле расстояния между составляющими их атомами или молекулами разнятся весьма существенно.

Беспорядочно и свободно двигаются молекулы газа — их размеры в сотни и тысячи раз меньше, чем путь, который преодолевают они до встречи друг с другом.

В жидкостях и твердых телах объем пустого пространства резко уменьшается, и дистанция, отделяющая молекулы друг от друга, лишь немного больше длины химической связи, объединяющей атомы в молекулы.

И здесь обнаруживается нечто неожиданное: по этому важному признаку, столь резко изменяющему внешний вид и свойства химического соединения, жидкость и твердое тело отличаются совсем незначительно.

Лишь на 3% увеличивается, например, размер бруска из меди при плавлении, а перед нами возникает будто совсем другое вещество: вместо звенящего, отливающего красноватым блеском металла появляется текучая, подвижная, изменчивая жидкость.

При нагревании атомы и молекулы получают дополнительную энергию, увеличивается размах их колебаний вокруг равновесных положений, они чувствуют себя все свободнее и, наконец, сомкнутые ряды плотно упакованных частиц твердого тела превращаются в свободное сообщество самостоятельных планетарных систем.

«Мы должны признать, — писал Д. И. Менделеев, — что в отличие от газов частицы жидкости сближены и в отличие от твердых тел легко подвижны».

Почему же все-таки атомы и молекулы жидкостей продолжают держаться вместе, а не удаляются друг от друга на бесконечно большое расстояние? Какие силы связывают частицы жидкости между собой?

Союз независимых

«Остается только одному удивляться — нашей способности удивляться», — говорил французский писатель Франсуа Ларошфуко.

Возникла, казалось бы, неразрешимая проблема: как объяснить соединение частиц жидкости, если все свободные химические связи уже использованы для образования молекул?

Подобный же вопрос вполне закономерен, когда мы думаем о любых веществах, образованных нейтральными частицами, — будь то газ, жидкость или твердое тело.

И вновь проникательность ученых вызывает наше восхищение и удивление — им удалось и в этом случае найти верный ответ.

В обычном, или, как говорят в научной литературе, невозбужденном, состоянии молекулы и атомы электронейтральны. Но как фото-

графия не передает мимику лица, так и любую связь, подвижную по своей природе, не могут передать те застывшие, неподвижные черточки и кружочки, которыми связь между атомами в молекуле обозначается на бумаге!

Атомы в молекуле удерживаются вместе быстрыми подвижными электронами. Переходя от одних атомов к другим, электроны обеспечивают ионную связь. Их безостановочному бегу, создающему в пространстве микромира прочнейшую электронную паутину, обязаны своим существованием молекулы с ковалентной связью, и таких молекул — большинство.

Если бы мы могли сфотографировать движение электронов, осуществляющих химическую связь в ковалентных молекулах, через исчезающе малые, но определенные промежутки времени, то такая серия снимков наглядно подтвердила бы, что облако электронов все время смещается от одного атома к другому. И значит, в молекуле происходят мгновенные изменения положения пространственного электрического заряда.

Если использовать научные термины, то описанные явления можно объяснить такими словами: в каждой из молекул возникают мгновенные диполи, и в тот момент, когда знаки зарядов на концах этих диполей и соседних молекул противоположны, появляются силы притяжения (в полном соответствии с законом Кулона), привлекающие молекулы друг к другу. Хотя сами молекулы при этом остаются по-прежнему электронейтральными, замкнутыми, самостоятельными.

Разрозненные молекулы соединяются этими сравнительно слабыми, но достаточными силами притяжения в единое вещество, находящееся в зависимости от температуры и давления в газообразной, жидкой или твердой форме.

В честь известного голландского ученого Яна Ван-дер-Ваальса, впервые обратившего внимание на межмолекулярные взаимодействия между нейтральными частицами любого вещества, эти силы получили название вандерваальсовых.

Немецкий ученый Ф. Лондон в 1930 году логично объяснил природу вандерваальсовых сил с позиций квантовой механики. Величину вандерваальсового взаимодействия между атомами и молекулами удастся теперь точно рассчитать.

Собственные электронные оболочки атомов и молекул, начиная с некоторого расстояния, препятствуют дальнейшему сближению частиц под действием вандерваальсовых сил. В общем математическом выражении, выведенном для расчета вандерваальсового взаимодействия между нейтральными частицами вещества, учитывается и их отталкивание на малых расстояниях.

Естественно, что электронные орбитали хотят расположиться с удобствами в пространстве вокруг атомов и молекул, не мешая друг другу, что неизбежно при слишком тесном сближении...

Докторская диссертация Ван-дер-Ваальса, которую ученый защитил

14 июля 1873 года, называлась «О непрерывности газообразного и жидкого состояния».

Не только обоснованием особых сил взаимодействия между нейтральными молекулами, не только совершенно оправданным отношением к жидкости как к плотному, сгущенному газу известна эта диссертация.

Взгляды Ван-дер-Ваальса отличает убежденность в наличии у молекулы массы и объема, он считал, что именно молекулы есть «тела в собственном смысле слова». Окружающие нас в повседневной жизни предметы следует, указывал ученый, называть «кажущимися телами», поскольку они составлены из молекул и пустого пространства между ними.

«При всех моих исследованиях я был вполне убежден в реальности существования молекул... я никогда не рассматривал их как чисто умственные построения или даже как центры действия сил, — говорил Ван-дер-Ваальс много лет спустя во время церемонии вручения ему Нобелевской премии и не без основания добавлял: — Когда я начинал работать, у меня было такое впечатление, что я почти один придерживаюсь такого мнения».

Чувства не обманывали ученого. Даже знаменитый Дж. Максвелл, автор электромагнитной теории излучения и многих других глубоких исследований, тогда писал коллегам: «...пока нам неизвестно, существуют ли вообще какие-то молекулы».

Выступая осенью 1873 года с докладом на научном конгрессе, Максвелл был сдержан и осторожен: «Атом, если такая вещь существует...»

Проницательными научными взглядами обладал Ван-дер-Ваальс. Взглядами, определившими будущее развитие и классической, и квантовой химии.

Знаки сходства и отличия

Какие же особенности строения и свойств, по мнению ученых наших дней, определяют столь очевидное внешнее отличие жидкостей от твердых тел, если общий объем вещества и расстояния между атомами у них почти одинаковы?

Без помощи всепроникающих невидимых лучей, и прежде всего рентгеновских, здесь не обойтись...

После того как в начале XX века был разработан рентгеноструктурный анализ, ученые направили рентгеновские лучи на пробирки с различными жидкостями.

По характеру отражения веществом рентгеновских лучей, попадающих затем на фотопленку, ученым удастся отличить крупные кристаллы от мелких, определить расстояния между атомами, выявить области правильного геометрического построения атомов в глубине различных материалов, распознать те участки, где атомы расположены беспорядочно, хаотично, случайно.

Просвечивание жидкостей рентгеновскими лучами, выполненное

А. А. Лебедевым, Я. И. Френкелем и П. Дебаем, принесло сведения, очень удивившие ученых своей необычностью.

Оказалось, что жидкость состоит из множества групп молекул, внутри которых сами молекулы расположены в строгом геометрическом порядке, подобном тому, в котором частицы выстраиваются внутри кристаллов. Но сами эти группы располагаются относительно друг друга совершенно случайным образом!

Ученые, описывая структуру жидкостей, применяют образные и точные сравнения, получившие законные права научного «гражданства»: в жидкости, говорят они, существует ближний порядок — упорядоченность во взаимном расположении атомов и молекул на расстояниях, сравнимых с межатомными. С увеличением расстояния порядок «размывается» и постепенно переходит в «беспорядок». В твердых телах, в частности в кристаллах, атомы выстроены словно на параде — в строгом чередовании отрядов на любом, неограниченно большом расстоянии.

Жидкости оказались похожими на такие аморфные твердые тела, как стекла, строение которых отличается от кристаллического неполной упорядоченностью взаимного расположения элементов пространственной решетки.

Кажется, что такие твердые тела — быстро охлажденные жидкости и их атомы застыли в случайных позах, как бы застигнутые холодом врасплох. Рентгеновские снимки жидкостей и стекол почти подобны. Поэтому стекла часто называют твердыми жидкостями.

Отличаются жидкости от стекол и тем более от кристаллов значительным тепловым движением тех групп молекул и атомов, внутри которых сохраняется строгий порядок. Из-за быстрого теплового движения такие группы часто распадаются, и новые упорядоченные группы атомов и молекул возникают в других местах жидкости.

Благодаря этим особенностям внутренней структуры жидкости приобретают свои столь характерные свойства, заметные даже для обычного наблюдателя, не вооруженного рентгеновским аппаратом.

Вязкость жидкости, например, имеет промежуточное значение между вязкостью твердых тел и газов. Молекулы жидкости будто немного трутся друг о друга и, естественно, двигаются не так свободно, как в газе, но и не закреплены на своих местах жесткими и прочными связями, как в твердых телах.

Если измерить какую-нибудь важную характеристику, предположим способность вещества проводить тепло в разных направлениях, то можно обнаружить, что жидкости и здесь не похожи на такие твердые тела, как кристаллы.

Свойства кристаллов, такие как теплопроводность, электропроводность, скорость распространения света, отличаются по различным направлениям кристалла, а в жидкости любые измеряемые характеристики не зависят от направления внешних воздействий.

Безразличие жидкостей к направлению воздействия сил называется на научном языке изотропностью свойств. Кристаллы же, как всегда

указывают ученые, анизотропны, их характеристики в разных направлениях различны.

И эту разницу в свойствах удалось объяснить после того, как ученые заглянули внутрь жидких и твердых веществ.

Успехи в познании характерных особенностей жидкостей и многочисленных отличий их поведения от поведения газов и твердых тел велики, но хочется найти какое-нибудь емкое и короткое определение, столь же быстро выявляющее основные черты жидкости, как это делает наш глаз, легко отделяя живые волны моря от неподвижных каменных берегов.

Подобное определение встретилось мне в книге по химии: твердое тело имеет самостоятельную форму, а жидкость всегда принимает форму сосуда, в который она налита! И иногда кажется, что и свойства твердого сосуда, а не только его форму...

Если воду в стакане, в реке, в озере не волнуют ветры и прикосновения человеческих рук, то ее можно принять за прозрачное твердое тело.

Любуясь тихим лесным озером, поэт Николай Заболоцкий так выразил свои впечатления:

В венце из кувшинок, в уборе осок,
В сухом ожерелье растительных дудок
Лежал целомудренной влаги кусок —
Убежище рыб и пристанище уток.

Лесное озеро было недвижимым, не шевелилось, будто затаило дыхание, и влага стала похожа на твердое тело, по отношению к которому вполне допустимы такие слова, как «кусок».

Многоликая вода

Теплые мартовские дни, под лучами весеннего солнца тает снег, и все явственнее и слышнее журчание веселых ручьев.

Осенью и ранней зимой мы наблюдаем обратные превращения воды в снег и лед.

Помните чудесные строки А. С. Пушкина, которыми начинается пятая глава «Евгения Онегина»:

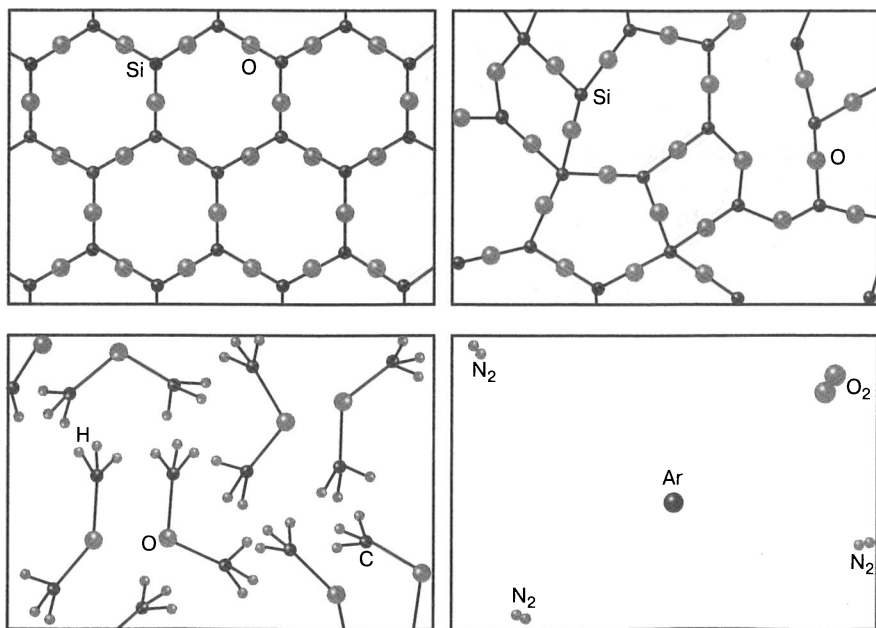
В тот год осенняя погода
Стояла долго на дворе,
Зимы ждала, ждала природа.
Снег выпал только в январе
На третье в ночь. Проснувшись рано,
В окно увидела Татьяна
Поутру побелевший двор,
Куртины, кровли и забор,
На стеклах легкие узоры,
Деревья в зимнем серебре,
Сорок веселых на дворе

И мягко усталанные горы
Зимы блистательным ковром.
Все ярко, все бело кругом.

Сколько же лиц у самой распространенной жидкости в природе?

И почему же воде удастся так легко менять свой внешний облик? Ученые всегда заняты поисками закономерностей. Ими было давно замечено, что температуры плавления и кипения веществ, близких по химическому составу, зависят от атомной массы элементов, составляющих эти вещества. Как правило, чем больше молекулярная масса такого химического соединения, тем его труднее расплавить и тем выше температуры его кипения и плавления.

Кислород входит в шестую группу таблицы Менделеева. Соединения других элементов этой группы, например серы, селена, теллура, послушно подчиняются описанному правилу. При получении соединения водорода с самым тяжелым из них — теллуром образуется теллурид водорода, или теллуридоводород. Он имеет наибольшую в ряду водородных соединений элементов шестой группы температуру кипения (около 0°C) и плавится при отрицательной температуре (-50°C).



От расположения атомов и молекул внутри веществ зависят их свойства. В кристаллах (слева сверху) сохраняется строгий порядок построения атомов. В аморфных телах, например стеклах (справа сверху), атомы связаны друг с другом, но чувствуют себя свободно. В жидкостях, таких, как эфиры, отдельные близкие скопления частиц сочетаются между собой весьма случайным образом (слева внизу). В смеси газов — воздухе молекулы и атомы двигаются почти независимо друг от друга, расстояния меж ними велики.

Кислород легче самого легкого элемента в этом перечне — серы, и жидкое соединение кислорода с водородом — вода — должно бы становиться твердым при температуре около 100°C , а закипать от -70 до -80°C , если бы... у каждого правила не было исключений.

Непокорная вода, как мы хорошо знаем, замерзает, превращаясь в лед, при 0°C , а кипит, улетая в виде водяных паров, в условиях нормального атмосферного давления при 100°C .

При промежуточных температурах (впрочем, и более низких, чем ноль градусов Цельсия) вода летом и зимой заметно испаряется с поверхности рек и морей, даже покрытых льдом, и в воздух за счет испарения переносятся огромные массы воды.

Водяные пары в верхних, холодных слоях атмосферы собираются в облака, украшая голубое небо своим бесконечным разнообразием. Облака уплывают, подхватываемые воздушными течениями, далеко от места своего зарождения и вновь возвращают земле воду в облике жидкости.

Водородные связи увеличили энергию взаимодействия молекул воды настолько, что ее истинная температура кипения почти на 180° выше, чем та, которая полагалась воде по теории, не учитывающей существование таких связей.

Кристаллы льда из-за водородных связей похожи по структуре на... алмаз. Если принять во внимание, что «родные» два атома водорода каждой молекулы в свою очередь соединены теми же водородными связями еще с двумя атомами кислорода, то станет ясно: вокруг каждого кислорода молекулы воды образуется тетраэдр из четырех атомов водорода. При низких температурах эти тетраэдры составляют кристаллическую основу льда.

Каркас водородных связей удерживает молекулы воды в структуре льда на несколько большем расстоянии друг от друга, чем в жидкой воде.

В результате — еще одно отклонение от общепринятого поведения: если при понижении температуры плотность большинства веществ обычно возрастает, то здесь картина другая — плотность льда составляет $0,92 \text{ г/см}^3$, в то время как плотность воды при 4°C равна $1,0 \text{ г/см}^3$.

Твердое тело — лед становится легче жидкости того же химического состава!

Это свойство, ставшее понятным только после того, как удалось выяснить особенности взаимодействия между молекулами воды, оказалось необычайно важным для жизни природы. Благодаря ему вода в реках и озерах с наступлением зимних холодов покрывается льдом обычно только с поверхности, и прочный ледяной панцирь, не опускаясь, защищает от замерзания глубинные слои воды, спасая жизнь водяным растениям и рыбам — жителям подводного царства.

Тепло, подводимое к воде, с большим трудом разрушает сетку водородных связей. Даже в составе водяных паров обнаруживаются молекулы воды, еще соединенные попарно!

Недаром вода и аммиак, в которых молекулы образуют прочный незримый каркас водородных связей, относятся к наиболее теплоемким веществам на Земле.

Вода океанов, морей и рек медленно накапливает летнее тепло и столь же постепенно и плавно отдает его в холодные дни осени и зимы, сглаживая капризы погоды, вызываемые скачками атмосферного давления и неожиданными поворотами воздушных течений.

Вся соль проблемы в... щепотке соли

Трудно представить себе современного человека, не знающего таблицу умножения или забывшего о том, что температура тела здорового человека составляет $36,6^{\circ}\text{C}$, а вода превращается в лед при 0°C .

Есть величины, понятия, константы, неотступно сопровождающие нашу жизнь, хотя при упоминании многих из них необходимо, как правило, делать осторожные уточняющие оговорки. Например, сказать: при 0°C в лед превращается чистая вода.

Без этого очень важного здесь слова «чистая» нам будет совершенно непонятна, например, такая фраза из учебника по химии: «Вода в океанах замерзает лишь при $-1,9^{\circ}\text{C}$ ».

Что за странное противоречие? Ведь в обоих случаях речь идет об одном и том же химическом соединении — о воде!

Вода вновь показывает нам свою способность неожиданно менять свойства в зависимости от весьма, казалось бы, незначительных обстоятельств.

В пресной воде речных и озерных водоемов солей мало, в то время как вода в океанах содержит 3,5% растворенных солей и, строго говоря, является довольно концентрированным солевым водным раствором.

А поведение растворов и чистых жидкостей заметно различается...

Чистая вода — прекрасный растворитель многих солей, ведь молекулы воды полярны.

Общее для химических связей кислорода с водородом электронное облако немного оттянуто в сторону атома кислорода, благодаря чему на нем образуется небольшой отрицательный заряд, а на обоих атомах водорода — положительный, а молекулы воды в целом представляют собой крохотные электрические диполи. Они подплывают к растворяемому веществу, ненадолго соединяются с ним и уносят его ионы или молекулы в глубь жидкости.

Особенно быстро происходит процесс растворения в воде веществ, таких же полярных, как она, и легко распадающихся на ионы под «электрическим» влиянием воды.

Хороший пример такого вещества — поваренная соль, состоящая из положительно заряженных ионов натрия и отрицательно заряженных — хлора.

Бросив в горячую воду щепотку соли, мы легко убеждаемся в прекрасной растворяющей способности воды.

Ионы натрия и хлора, на которые в растворе распадается поваренная соль, гидратированы, окружены полярными молекулами воды. К ионам хлора молекулы воды обращены атомами водорода, где сосредоточен положительный заряд, к ионам натрия — отрицательными полюсами — атомами кислорода.

Неполярный растворитель, такой, как бензин, не способен к созданию подобных электрических «контактов», и вещества, похожие на поваренную соль, в нем не растворяются.

В водных растворах образуются многочисленные химические связи молекул воды и растворенного вещества, и именно поэтому свойства растворов отличаются от свойств чистой воды, как, впрочем, и от свойств любых других растворителей, лишенных посторонних примесей и добавок.

Чтобы довести раствор до кипения, к нему надо подвести больше тепла, чем к чистому растворителю, а при замерзании его приходится охлаждать до более низких температур.

Соленые воды морей и океанов труднее испаряются и замерзают, чем пресные воды рек и озер...

На разрушение возникших в растворе химических связей необходимо затратить дополнительную энергию, и температура любого фазового перехода, происходящего с раствором, — превращение жидкости в твердое тело или газ — из-за этого изменяется по сравнению с чистым растворителем, и тем значительно, чем выше концентрация растворенного в нем вещества.

При испарении в пар переходят, как правило, молекулы растворителя, и нагреваемый раствор становится все более концентрированным, обогащенным растворенным веществом. Солнечные лучи, нагревая поверхность морей и океанов, превращают в пар именно воду, а не трудно испаряемые растворенные в ней соли. Облака на небе состоят уже из пресной воды...

Океан внутри океана

Океаны, колыбель жизни на Земле, представляют собой, с точки зрения химика, водный раствор множества химических веществ.

«Именно в этом растворе впервые развились живые организмы, и из этого раствора они получили ионы и молекулы, необходимые для их роста и жизни... — писал в одной из своих книг лауреат двух Нобелевских премий, известный американский химик Лайнус Полинг и продолжал свою стремительную экскурсию к истокам жизни: — С течением времени живые организмы развивались и изменялись, что позволило им покинуть водную среду и перейти на сушу, и затем подняться в воздух. Они приобрели эту способность, сохранив в своих организмах водный раствор в виде жидкой составляющей ткани, плазмы крови и межклеточных жидкостей, содержащих необходимый запас ионов и молекул».

Газовая смесь азота и кислорода с примесью других постоянных и переменных составляющих — воздушный океан вокруг нас; водный

раствор — воспоминание о первичном океане, в котором зародилась жизнь, — внутри нас! Океаны, разделенные тончайшими пористыми перегородками — биологическими мембранами...

Не только в живых организмах существует жидкое царство растворов.

Внутри растений течет по сосудам-ниточкам раствор солей и питательных веществ, забираемый из почвы их корнями, а в клетках пульсирует другой раствор — клеточный сок. И оболочки клеток, пронизанные тончайшими каналами, руководят взаимоотношениями между растворами по обе стороны клеточной границы.

Как правило, мембраны-перегородки избирательны в своих вкусах: они проницаемы по отношению к растворителю — воде и непроницаемы для растворенных веществ. Вода проникает внутрь клетки и создает в ней избыточное давление, благодаря чему ткани живых растений приобретают свойственную им прочность и упругость.

Если в лабораторных условиях два раствора с различной концентрацией растворенного вещества разделить полупроницаемой перегородкой, свободно пропускающей только молекулы растворителя, то можно легко наблюдать явление осмоса — процесс перемещения растворителя в сторону раствора с большей концентрацией растворенного вещества. Ведь в этом растворе воды меньше, а природа не терпит неравенства!

Происходит выравнивание концентраций в обоих растворах, и легкая перегородка будет прогибаться под влиянием осмотического давления, вызванного избыточным количеством растворителя в одном из растворов. Если же такую перегородку сделать из жесткого прочного материала, например из пористой керамики, то легко заметить или измерить увеличение объема одного из разделенных растворов, происходящее под влиянием осмоса.

Явление осмоса впервые обнаружил и описал в 1854 году в статье «Об осмотической силе» шотландский химик Томас Грэм, председатель Королевского химического общества Великобритании. В своей лекции, прочитанной в декабре 1854 года перед членами Общества и посвященной осмосу, Томас Грэм говорил: «...Явление это аналогично диффузии газов, но оно таит в себе еще много неясного! Газы диффундируют в двух направлениях, а жидкость только в одном. Сущность эксперимента в следующем. Широкую часть воронки накрываем животным пузырем, пергаментом или какой-либо другой непроницаемой перегородкой, потом воронку заполняем раствором определенного вещества и погружаем ее в воду так, что трубка воронки остается над водой. Через некоторое время можно заметить, что жидкость по ней начинает медленно подниматься. Это показывает, что вода проникает через перегородку в раствор».

Почему перегородка между растворами пропускает молекулы растворителя и задерживает молекулы растворенного вещества?

Иногда в этом «виноваты» строго определенные размеры пор в перегородке — они открыты для проникновения маленьких молекул во-

ды, но через них не могут свободно пройти достаточно большие, как правило, молекулы растворенного вещества.

Избирательным, или, как говорят ученые, селективным, поведением часто обладает само вещество перегородок, например мембран-оболочек биологических клеток.

Маленькие, юркие молекулы при этом тоже имеют заметное преимущество перед крупными и малоподвижными — у них гораздо выше скорость диффузии, происходящей благодаря «проскальзыванию» частиц по молекулярным пустотам или путем обмена местами с молекулами вещества, составляющего основу перегородки.

С явлением осмоса мы часто сталкиваемся... под водой. Если нырнуть в речную воду и открыть глаза, то под веками быстро возникает чувство рези.

Внутри глазных клеток концентрация растворенных веществ значительно выше, чем в пресной речной воде, вода начинает проникать внутрь клеток и болезненно растягивать их.

Когда мы раскрываем глаза в соленой морской воде, то, как ни странно на первый взгляд, таких болевых ощущений не испытываем, поскольку концентрации соли в морской воде и в клетках глазной ткани довольно близки. Осмотическое давление в этом случае себя не проявляет, и этому можно только радоваться.

Грустно смотреть на чахлые растения, будто случайно возникшие на бедных почвах, на почему-то поникшие листья, засыхающие деревья, увядающие травы, и за это печальное зрелище немалую ответственность несет... отсутствие осмотического давления внутри клеток погибающих растений.

Если по каким-то причинам молекулярный насос клеточных оболочек перестает перекачивать воду внутрь клеток, чтобы поддерживать осмотическое давление жидкости на достаточном уровне, то клетки уменьшаются в размерах и постепенно гибнут. Осмотическое давление клеточного сока — внутриклеточной жидкости полевых растений, как показали тщательные измерения, составляет 5—10 атмосфер. Давление почвенного раствора черноземных земель 2,5 атмосферы, и клетки растений охотно и легко питаются таким раствором.

Раствор же, поступающий к корням растений из солончаковой почвы, создает в несколько раз большее осмотическое давление — 12,5 атмосферы, и клетки растений в этом растворе сжимаются, из них уходит живительная влага. На солончаках, как известно, почти нет растительности, эти почвы бесплодны.

Опыт подтверждает теорию!

Не только явление осмоса, но и другие важные закономерности в поведении растворов связаны с взаимным влиянием растворителя и растворенного вещества. Как, например, объяснить, что соленые во-



ды морей и океанов замерзают при более низкой температуре, чем пресные воды рек и озер?

В 1886 году французский химик Франсуа Рауль выяснил, что свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально относительному числу растворенных частиц. В соответствии с законом Рауля для данного растворителя понижение точки замерзания, вызываемое различными растворенными веществами, одинаково, когда берется одно и то же количество молекул растворенных веществ.

Если в одном литре воды содержится по одному моллю перекиси водорода, этилового спирта или сахара, то замерзать такой раствор будет при $-1,86^{\circ}\text{C}$ независимо от того, какое из этих веществ растворено в воде.

Однако закон Рауля казался химикам всеобщим законом, справедливым для любых растворов, совсем недолго.

Для разбавленных растворов, содержащих молекулы, с которыми не происходит заметных изменений при растворении, закон Рауля по-прежнему неизменно выполняется.

Но такие вещества, как хлорид натрия или сульфат магния, вызывают в два раза (а сульфат натрия или хлорид кальция — даже в три раза!) большее понижение температуры замерзания растворов, чем можно было бы ожидать в соответствии с законом Рауля.

С размышления над причиной этих странных исключений из правила началось проникновение ученых еще в одну тайну жидкостей.

Сомнения, мучительные раздумья над необъясненными фактами, противоречивыми опытами всегда плодотворны. Недаром глубокий знаток природы и человеческого сердца, английский драматург Бернард Шоу говорил: «Люди только тогда сообщают нам интересные сведения, когда мы им противоречим».

Электричество водных стихий

В 1887 году шведский физикохимик Сванте Аррениус в статье «О диссоциации растворенных в воде веществ» высказал проницательную мысль: более значительное понижение температуры замерзания растворов солей по сравнению с расчетами по закону Рауля может быть объяснено только тем, что в растворе находится больше растворенных частиц, чем молекул растворенного вещества.

В растворе молекулы солей распадаются на отдельные ионы — катионы и анионы, заряженные положительно и отрицательно, и они начинают самостоятельную жизнь, значительно изменяя свойства самих растворов, убежденно утверждал С. Аррениус.

Не случайно слово «ион», которое предложил использовать в научной практике великий Майкл Фарадей, в переводе с греческого означает «странствующий».

Если в солевой раствор опустить два электрода, соединенные с источником тока, то катионы начнут двигаться к отрицательному

электроду — катоду, а анионы — к положительно заряженному аноду.

Но даже без какого-либо электрического воздействия соли в водных растворах практически полностью диссоциируют, распадаются на ионы.

Молекулы хлорида натрия или сульфата магния всегда распадаются на два иона, в растворе появляется в два раза больше частиц, чем было молекул растворенного вещества, — и тогда вполне естественно, что температура замерзания растворов этих солей уменьшается в два раза по сравнению с законом Рауля.

Каждая молекула сульфата натрия в растворе превращается в три заряженных иона — два катиона и анион, и понижение температуры раствора в три раза большее, чем ожидается по закону Рауля, служит теперь еще одним доказательством справедливости выводов Аррениуса.

Точнейшие методы анализа, изобретенные в XIX веке, впоследствии подтверждают, что растворенные вещества в разбавленных растворах действительно существуют в форме ионов.

К атомам и молекулам, предсказанным химиками и физиками задолго до их экспериментального открытия — в самом начале эпохи систематического изучения свойств веществ, теперь прибавились и ионы.

Аррениус справедливо полагал, что в растворах распадаются на ионы не только соли, но и многие другие химические соединения, в частности кислоты и основания. В небольшой степени, хотя и вполне достаточной, чтобы быть обнаруженной, распадается на ионы чистая вода.

Часть молекул воды в жидком состоянии превращается в положительно заряженные ионы водорода (протоны) и анионы, получившие название гидроксидионов, состоящие из химически связанных кислорода и водорода. Концентрация протонов и гидроксидионов в воде весьма невелика: ведь на ионы распадается лишь одна молекула воды из пятисот миллиардов!

Применять столь крохотные величины в расчетах неудобно, и в практику было введено понятие водородного показателя, представляющего собой десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком.

Впервые представление о водородном показателе, широко используемое в современной науке, ввел датский биохимик С. Серенсен. Это произошло в 1909 году.

Водородный показатель для чистой воды, в которой ионов водорода и гидроксидионов содержится одинаковое количество, равен семи.

Аррениус предложил считать кислоты веществами, повышающими



концентрацию протонов, что придает растворам острый кислый вкус. Многие из них, правда, на вкус лучше вообще не пробовать — слишком они опасны для человеческого организма. Водородный показатель кислот меньше семи.

Основаниями, по определению Аррениуса, считаются вещества, увеличивающие концентрацию гидроксидионов в растворах, из-за чего они приобретают характерный солоноватый привкус.

У оснований водородный показатель выше семи.

Теория электролитической диссоциации веществ в растворах, предложенная Аррениусом, сыграла значительную роль в развитии химии.

Теория объяснила многие ранее непонятные явления и факты.

Стало ясно, например, почему безводная серная кислота не пропускает электрический ток, а водный раствор серной кислоты хорошо проводит его. В лишенной воды серной кислоте нет свободных ионов — носителей электрического заряда, но их много в водном растворе этой кислоты.

Нейтральны по отношению к электрическому току водные растворы сахара, спирта, глицерина — молекулы этих веществ переходят в раствор, не распадаясь на ионы.

Теория Аррениуса в последующие годы была существенно углублена и дополнена.

Чем лимонный сок отличается от черного кофе?

Известный русский ученый И. А. Каблуков, опиравшийся в своих взглядах на химическую теорию растворов Д. И. Менделеева, ввел в химию важное представление о гидратированных ионах.

Дмитрий Иванович справедливо считал, что в растворах всегда существуют группы из нескольких молекул, он лишь не предполагал, что молекулы часто группируются вокруг ионов, а не только около отдельных молекул.

В 1891 году Каблуков так изложил свои научные взгляды: «По нашему, вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно тем отдельным атомам, которые происходят при диссоциации молекул галоидов при высокой температуре».

Каблуков оказался совершенно прав.

Выдвинутое Аррениусом определение кислот и оснований уточнил в 1923 году его соотечественник И. Бренстед.

По мнению Бренстеда, кислотой следует называть любое вещество, способное высвобождать ионы водорода, представляющие собой протоны, а основанием — любое вещество, способное соединяться с ионами водорода и, следовательно, уменьшать их концентрацию. Это более широкое и точное химическое определение, его можно отнести практически к любым растворам. По Аррениусу же, основания могут

существовать только в виде водных растворов, где они способны отщепить гидроксидион.

Еще более емкое представление о кислотах предложили в своих работах, опубликованных в 1938—1939 годах, американский физикохимик Г. Льюис и наш соотечественник, профессор М. И. Усанович. Оба ученых справедливо усомнились в том, что только ион водорода может быть носителем кислотных свойств. Оба выступили против «культы» протона.

Кислотами являются все вещества, способные соединяться с основаниями, образуя соли, и совсем не обязательно, чтобы в состав этих веществ входил водород. Причем многие вещества, подчеркивал Усанович, могут проявлять себя и как кислоты, и как основания — в зависимости от партнера.

В один из юбилеев М. И. Усановича друзья, хорошо знавшие его обобщенную теорию кислот и оснований, приветствовали ученого шутивным стихотворением:

Вот плод мучительных исканий —
Итог суровый и простой:
Нет ни кислот, ни оснований,
И кислоту без основания
Всегда считали кислотой.

Кислотные и основные свойства химических веществ носят, как неопровержимо доказал Усанович, относительный характер...

Химия наших дней глубока, сложна, оснащена разнообразными методами анализа, о которых могли только мечтать предыдущие поколения ученых. Но как проникательны выводы химиков прошлых лет, рожденные часто их исключительной интуицией!

Всего сто лет назад Аррениус ввел представления о ионах в растворах, а как прочно вошли они сейчас не только в науку, но и в нашу повседневную жизнь!

Мы знаем, почему молния охотнее поражает влажные участки земли и мокрые деревья, отчего при разбавлении раствора соли ее электропроводность возрастает до определенного предела. Ведь число частиц, проводящих ток, при разбавлении раствора растет!

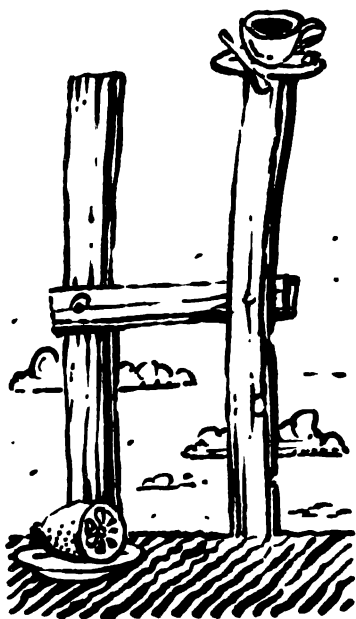
Нам кажется естественной и привычной бесшумная работа, совершаемая ионами в высоких колонках с ионообменными смолами, применяемыми в производстве особо чистых химических веществ.

Смола в одной колонке отдает воде ионы водорода и забирает ионы примесей кальция, калия, натрия, а в другой — загрязненная вода оставляет анионы солей и получает в обмен свежие гидроксидионы.

Теория электролитической диссоциации Аррениуса в действии!

Подробно изучены концентрации разных ионов во всевозможных биологических средах, определены водородные показатели большинства растворов, наиболее распространенных в быту и технике.

Известно, например, что водородный показатель концентрирован-



ных растворов сильных кислот равен нулю (сильнокислая реакция), лимонного сока 2,1; апельсинового сока 2,8; томатного сока 4,1; черного кофе 5,0; дождевой воды 6,8; молока и слюны 6,9; чистой воды и слез 7,0; крови 7,4; раствора пищевой соды 8,5; аммиачной воды 11,9; раствора гидроксида натрия 14 (сильнощелочная реакция).

Кислотность или щелочность среды можно достаточно точно определить, имея в своем распоряжении набор полосок особой цветной бумаги, пропитанной красителями, изменяющими окраску в зависимости от величины водородного показателя капельки раствора, которым смачивается поверхность бумаги.

Каждый орган внутри человеческого тела имеет свой водородный показатель, сохраняющий практически постоянное значение. Сложные биохимические про-

цессы успешно осуществляются только при строго определенном водородном показателе среды.

А ведь во внутренние органы человека с пищей поступают самые разные вещества. Сколь же велико различие в концентрации водородных ионов в этих веществах и как успешно справляется наш организм с изменением водородного показателя различных продуктов питания в необходимую для нашего здоровья сторону!

«Все мое богатство»

Ученых всегда удивляло то странное промежуточное положение, которое растворы занимают между простыми механическими смесями различных веществ и химическими соединениями.

Растворы, как и химические соединения, однородны. Образование растворов может сопровождаться тепловым эффектом, изменением объема, а иногда и переменной окраски вещества. Все это — очевидные признаки и следствия химических взаимодействий, происходящих при растворении.

Так, безводный сухой сульфат меди, порошок белого цвета, при погружении в воду образует раствор синего цвета, характерного для гидрата этой соли — соединения молекулы сульфата меди с пятью молекулами воды,

В то же время в растворах не соблюдается строго постоянное соотношение между количеством растворенного вещества и растворителя, растворы не подчиняются закону постоянства состава в отличие от химических соединений. Растворы могут быть разделены на составные

части без проведения химической реакции — небольшой нагрев позволяет извлечь из раствора растворенное вещество, например выделить из раствора поваренной соли, где натрий и хлор находятся в виде гидратированных ионов, снова белый порошок безводной соли.

Растворы не только нарушают стройное разделение всего сущего в природе на простые вещества и химические соединения. Мы наблюдаем, как непокорный газ легко растворяется в жидкости, а жидкое вещество входит в состав... твердого тела.

На фабриках газированной воды обычную воду насыщают под атмосферным давлением углекислым газом. При повышении давления растворимость газа в жидкости возрастает, и по внешнему виду закрытой бутылки газированной воды нельзя отличить раствор газа в жидкости от чистой воды.

Если синий водный раствор сульфата меди осторожно выпарить, то образуются синие кристаллы знакомого многим медного купороса, а не белый порошок сухого сульфата меди. Синий цвет свидетельствует о том, что в составе кристаллов сохранилась гидратная вода. Такую воду называют кристаллизационной.

Природа не дает успокоиться человеческому сознанию, сталкивая его со все более сложными случаями взаимодействия веществ. Но и человек, особенно в ХХI веке, веке бурного развития промышленности, непрерывно испытывает способность природы сохраняться неизменной под натиском самых странных «рукотворных» влияний, в том числе — при появлении химических растворов... в чистом атмосферном воздухе.

Что может быть удивительней и неожиданней возникновения во многих местах нашей планеты новых природных явлений, получивших образное и тревожное название — кислотные дожди? Эти дожди не знают границ.

Сотни миллионов тонн оксидов серы и азота, выбрасываемых в воздух тепловыми электростанциями и промышленными предприятиями, соединяясь с водяными парами атмосферы, превращаются в серную и азотную кислоты. Разносимые беспокойными ветрами в далекие уголки земного шара, растворы кислот в воздухе выпадают кислотными дождями на землю, очень быстро уничтожают растительность этих мест, приводят к гибели рыб и других живых организмов в озерах и реках.

И выработанная природой способность с помощью почвы и минеральных солей сохранять баланс протонов и гидроксидионов в воде на строго определенном уровне уже не помогает...

Измерения водородного показателя воды в природных водоемах, выполненные учеными разных стран, принесли грустные известия: за несколько лет кислотность многих озер в Канаде вблизи Атлантического побережья повысилась в 20—30 раз; в 1750 из 5000 озер Южной Норвегии полностью исчезла рыба; в 2500 озерах Швеции обнаружено губельное для рыб увеличенное содержание алюминия, характерное для воды высокой кислотности.

Вместо обычного значения водородного показателя, равного семи, в большинстве обследованных водоемов его значение составляло всего 5,5—6,0, свидетельствуя о явной кислотности водной среды. А ведь при водородном показателе ниже 4,4—5,0 гибнут все виды рыб! Выживают в такой воде только некоторые особо стойкие насекомые и рачки...

Научная общественность забила тревогу. Началась борьба с вредным влиянием кислотных дождей, хотя самым правильным и последовательным был бы переход к использованию новых источников энергии, не загрязняющих окружающую среду, или хотя бы удаление соединений азота и серы из газов, выбрасываемых тепловыми электростанциями, котельными и топками промышленных производств.

Внесение в почву и водоемы известковых удобрений в виде гашеной извести и известняка, карбоната натрия и доломита позволяет уменьшить кислотность воды. Уменьшить до следующих кислотных дождей...

Многое может современная наука, но ей все чаще приходится бороться с некоторыми непредусмотренными последствиями бурного развития промышленности.

А ведь гораздо легче сохранить, чем воссоздать, вовремя уберечь, вместо того чтобы потом восстанавливать!

Существует одно поучительное предание, которое напоминает нам о различии между ценностями истинными, вечными и мнимыми, проходящими.

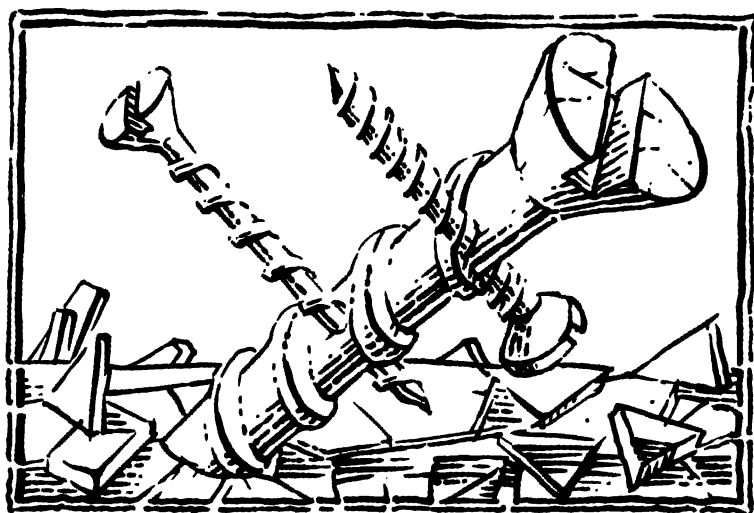
Царь Дхатусена, правивший на острове Шри-Ланка в V веке нашей эры, в ответ на требования мятежников (возглавляемых его собственным сыном!) показать тайники, где спрятаны несметные царские сокровища, привел своих неразумных врагов к созданному им искусственному озеру Калавена, имевшему 80 километров в окружности.

Озеро спасало жителей острова во время засухи...

Царь зачерпнул пригоршню воды и сказал: «Друзья мои, это и есть все мое богатство».



НЕВОЗМУТИМЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА



Нельзя пренебрегать исследованием сущности вещей из боязни выйти за пределы несомненных истин, ибо это значило бы сознательно закрыть себе другой путь, ведущий к скрытым тайнам природы.

Я. Ван-дер-Ваальс

Как часто приходится отказываться от самых стройных и внешне логичных теоретических построений, если обнаруживаются противоречащие им экспериментальные доказательства.

Кто-то из ученых однажды сравнил превращение гипотезы в научное открытие, в ходе которого от начальной гипотезы приходится значительно отступать, с событиями, происходившими во время... плаванья Колумба из Европы в Америку.

Колумб считал, что Земля круглая и он сможет достичь Восточной Индии, плывя на Запад. Предположения Колумба, конечно, подтвердились, но он сделал лишь первые шаги: открыл неизвестную часть света, но не нашел нового пути в Индию, хотя до конца своих дней верил, что проложил дорогу на Восток.

Проникновение в тайны строения твердых тел весьма напоминало путешествие Колумба. Экспериментальные открытия опровергали существовавшие представления ученых о внутренней структуре и характере химической связи в твердом веществе.

Отсутствие твердости у твердых тел

Когда мы произносим слова «твердое тело», то возникающий в нашем сознании зрительный образ вполне отвечает научному определению этого понятия: твердое тело, в отличие от газообразного и жидкого, имеет самостоятельную форму; частицы, образующие твердое тело, прочно связаны друг с другом, и их потенциальная энергия намного больше кинетической; движение частиц в твердом теле весьма ограничено, эти частицы, как правило, совершают лишь небольшие колебания относительно положений, в которых их удерживают химические связи с многочисленными соседями.

Во многих твердых телах, таких, как кварц, атомы обобществляют свои внешние электроны, образуя прочные ковалентные химические связи. В некоторых веществах электроны целиком переходят от одного из атомов к его соседям, например от атома натрия к атому хлора в поваренной соли, и внутри твердого тела возникают разноименно заряженные ионы, очень крепко соединенные силами электрического притяжения. Твердые тела обоих типов при внешних возмущающих воздействиях «умирают, но не сдаются»: механический удар приводит к раскалыванию их на мелкие или крупные части. Суровый опыт подтверждает теорию!

Почему же тогда существуют исключения из строгих правил, которые, казалось бы, должны быть едиными для всех твердых тел? Как объяснить существование большой группы твердых веществ, именуемых металлами, легко поддающихся механической обработке? Они гнутся, куются, прокатываются в листы, превращаются в проволоку и тонкую фольгу.

Всем хорошо знакомы лепестки золотой фольги, покрывающие купола старинных соборов; вольфрамовые спирали, сияющие ярким светом в лампах накаливания; медные и алюминиевые провода линий электропередач...

Только ковалентные и ионные химические связи не позволили бы металлам вести себя столь странно.

И ученые задумались над природой таинственной смазки, существующей внутри металлов и помогающей одним атомам легко скользить по плоскости других атомов, разрешающей им уходить на большие расстояния от мест привычного обитания, не порывая связи с родным окружением.

Эти экспериментальные данные настойчиво требовали объяснения, теорию химической связи необходимо было углубить, дополнить, расширить.

Большинство в таблице Менделеева

Еще в глубокой древности люди обратили внимание на металлы, обладавшие привлекательной двойственностью свойств: им можно было придать любую форму, расплавив на костре, и после этого полу-

чить очень твердые наконечники для стрел и копий, нестигаемые в самом жарком бою.

Во время археологических раскопок стоянок первобытного человека на реке Тигр были обнаружены изделия из меди, которыми люди пользовались в 9200—8700 годах до нашей эры!

Вполне естественно, что век каменный уступил место векам медному, бронзовому, железному...

Металлы легко доказывали свои преимущества перед обработанным камнем во многих сферах человеческой деятельности, даже в домашнем хозяйстве. Об этом красноречиво свидетельствуют многие находки археологов, например обнаруженная в одном из захоронений Древнего Египта медная сковорода, изготовленная в 3200 году до нашей эры.

Металлические свойства характерны для многих химических элементов: из 107 известных сегодня элементов, обнаруженных в природе или полученных искусственным путем, металлов насчитывается 85.

Среди металлов есть очень легкие и довольно тяжелые: плотность такого металла, как литий, в два раза меньше плотности воды, его кусочки не утонут в воде, а плотность свинца, золота и осмия — более чем в одиннадцать, девятнадцать, двадцать два раза больше плотности воды!

Температуры плавления металлов тоже различаются: вольфрам можно расплавить, лишь подогрев его до температуры 3410°C , а цезий и галлий достаточно для этого подержать в ладонях — при температуре человеческого тела эти редкие и важные для современной электронной техники металлы становятся жидкими. Только цезий при этом должен находиться в вакуумированной ампуле, ведь этот металл самовоспламеняется на воздухе даже при обычной комнатной температуре. А хорошо знакомую всем подвижную ртуть нужно охладить почти до -40°C , чтобы она стала твердой!

Объединяют химические элементы — металлы, составляющие столь внушительное большинство в Периодической таблице Менделеева, несколько общих для них качеств: пластичность, металлический блеск, способность проводить электрический ток и тепло.

Металлам в прошлые века приписывалось много фантастических и чудодейственных свойств. Известные еще в Древнем Египте, семь металлов считались представителями на Земле семи больших небесных тел, которые были видны на небе простым глазом, не вооруженным современной оптикой.

Золото неразрывно связывалось в сознании наших предков с Солнцем, серебро с Луной, медь с Венерой, железо с Марсом, олово с Юпитером, свинец с Сатурном, ртуть с Меркурием. Совпадение количества металлов, знакомых древним, с чис-



лом небесных тел, которые они наблюдали, казалось весьма логичным доводом в пользу этой странной теории. Когда в XVI веке алхимикам стала известна металлическая сурьма, они долго отказывались признавать ее самостоятельным металлом. Для сурьмы на небе не хватало своей планеты!

Прекрасный пример жизнестойкости ложных научных взглядов...

Открытие истинной природы химической связи во многих веществах и соединениях — ковалентной, ионной, водородной, вандерваальсовых сил — помогло понять и объяснить свойства газов, жидкостей и твердых диэлектриков, практически не проводящих электрический ток.

В металлах, делали вывод теоретики, существует, видимо, совершенно иной тип химической связи.

Переносить электрический ток внутри металла должны какие-то материальные частицы. В спокойном состоянии эти частицы дежурят в постоянно закрепленных за ними местах, но по первому электрическому зову готовы сорваться с места, откликнуться на любой электрический импульс...

Электрические гномы металлов

Ученым пришлось сделать весьма необычный вывод: роль проводников электричества и одновременно смазки, позволяющей целым слоям атомов металла при ковке, прокатке и любой тепловой обработке смещаться из своих привычных положений, не разрушая материал как целое, могут играть... свободные подвижные электроны.

В металле таких электронов очень много, и они столь вольно путешествуют от атома к атому, что немецкий физик Пауль Друде в 1900 году привлек весьма наглядное сравнение, образно назвав сообщество электронов-путешественников электронным газом. Это выражение с тех пор вошло в строгий обиход научных терминов.

В представлениях теории Льюиса ковалентные связи образуются благодаря тому, что два соседних атома объединяют свои валентные электроны, которые начинают принадлежать обоим атомам одновременно. Новый тип химической связи — металлическая связь — предполагает, что общими становятся валентные электроны всех атомов, образующих металл.

Атомные орбитали, по которым двигаются электроны вокруг отдельных атомов, взаимодействуют между собой и образуют совокупность множества орбиталей, простирающихся по всему объему металла. Поэтому любой металлический образец следует рассматривать как одну гигантскую молекулу; вокруг ее ионов перемещаются по обобщенным орбиталим общие электроны. Число возможных мест на этих орбиталях, как правило, значительно превышает количество валентных электронов у атомов металла.

Достаточно самого небольшого возбуждения, например теплом или электрическим током, чтобы электроны внутри металла перепрыгнули

с занятых орбиталей на свободные и начали направленное, согласованное движение. Крохотные электроны, как настоящие волшебные гномы, легки на подъем...

Благодаря этой особенности внутренней энергетической структуры металлов — полузаполненности обобщенных орбиталей — электронный газ, образуемый свободными электронами, очень прочно соединяющий, будто склеивающий ионный остов металла, в то же время всегда готов к быстрому переключению электрического тока или тепла.

При механических нагрузках и нагреве подвижный электронный газ смягчает перемещение положительных ионов, экранируя их друг от друга. Вследствие этого обработка металлов с изменением формы происходит без разрушения, атомные плоскости кристалла легко скользят одна по другой, вернее, по разделяющему их слою электронного клея-смазки...

Прекрасный пример исключительных пластических способностей демонстрирует золото: из кусочка этого драгоценного металла весом всего в один грамм может быть получена проволока длиной в три километра!

В твердых телах с ковалентной или ионной связью (вспомните пример с кварцем и кристаллами поваренной соли) валентные электроны значительно прочнее, чем в металле, связаны с остальной частью атомов. Сдвиг слоев в таких веществах приводит к сближению ионов одинакового заряда и тут же вызывает резкое отталкивание между ними, раскалывающее единый сплошной материал на куски!

Вездесущее облако электронов определяет и такую заметную внешнюю характеристику металлов, как их блеск.

Свет, приходящий на поверхность металла, поглощается атомами. Электроны начинают колебаться в такт падающему оптическому излучению и тут же испускают уже свои, вторичные волны излучения, идущие в обратном направлении.

Все это происходит так быстро, что мы принимаем вторичное излучение электронов за отраженный свет, хотя на самом деле освещенный металл слепит наши глаза переизлученным светом своих возбужденных электронов.

Яркое сияние металлических поверхностей всегда давало поэтам возможность приписать металлам совсем другие мысли и желания, далекие от науки.

Вспомним строки из стихотворения А. С. Пушкина «Кинжал»:

Как адский луч, как молния богов,
Немое лезвие злодею в очи блещет,
И, озираясь, он трепещет
Среди своих пиров.



Многие века металлы молчаливо и яростно блестели, не в силах передать словами то, что они будто бы хотели нам этим сказать: у нас много электронов, мы — особенные среди других твердых тел...

Пенные гребни, огибающие препятствия

Пауль Друде считал, что электроны без соударений пролетают лишь короткое расстояние между массивными ионами, плавно колеблющимися в решетке металла.

Значит, свободный полет электрона возможен только на длину в несколько нанометров? Но эта часть теоретических представлений Друде, во многом другом оказавшихся правильными, совершенно противоречит опыту...

Как показали тщательные измерения, в металлическом галлии высокой чистоты при очень низких температурах средняя длина свободного пробега электронов превышает зазор, разделяющий соседние ионы металла, в... 100 миллионов раз!

Не менее впечатляющие цифры были получены и в экспериментах, проведенных с другими металлами. Опять расхождение с теорией...

На помощь ученым пришла волновая механика, заменившая представление об электроне как об упругом маленьком шарике на сложный двойственный образ волны-частицы.

Летом 1925 года один из основателей волновой механики, Эрвин Шредингер, закончил свою статью «К эйнштейновской теории газа» словами, выражавшими твердое убеждение в том, что для науки неизбежно «...принятие всерьез волновой теории де Бройля-Эйнштейна движущихся частиц, согласно которой эти частицы представляются в виде некоторых «пенных гребней» на фоне образующих их волн излучения».

Электроны, конечно, должны были яростно сталкиваться с массивными ионами, не в силах ни пройти их насквозь, ни обойти. «Пенные гребни» электронных волн спокойно огибали ионы, мгновенно перенося электрический заряд по металлу на очень большие расстояния — в полном соответствии с опытом!

Вскоре ученым показалось, что электронный газ не везде и не всегда безукоризненно выполняет и свою роль клея-смазки...

Теоретически поведение металлов в механических конструкциях должно было выглядеть так: при приложении какой-либо нагрузки они сначала «обязаны» деформироваться упруго (с возвратом в исходное положение!), сжимаясь или расширяясь на 3—10%, а только затем уже необратимо менять свою форму без разрушения, что означает на научном языке материаловедения — пластическое деформироваться.

Большая предполагаемая величина упругой деформации говорит об исключительно высокой прочности металлов... в теории.

Практика опять не хотела подчиняться расчетам: в эксперименте чистые металлы переходят в пластическое состояние после обратимых изменений размера всего в одну сотую долю процента!

В чем же дело? Неужели электронная смазка не хочет сжиматься и сразу течет, как масло, приводя в движение слои металла? «Вину» с электронов за это все же пришлось снять. Основной причиной такого поведения металлов являются не электроны, а различные дефекты строения металлов: свободные места в кристаллической решетке, именуемые вакансиями, и сдвиги отдельных цепочек атомов, получившие название дислокаций, которые один из ученых образно назвал «морщинами» внутренней структуры.

Электроны просто ничего не могут поделать с этими непослушными дислокационными атомами, не желающими стоять смирно в стройном ряду своих собратьев.

Дислокации внутри металла начинают движение при самых небольших внешних воздействиях и постепенно увлекают за собой остальные атомы.

Известный английский ученый Н. Мотт удачно сравнил механические испытания металлов на прочность с... перетаскиванием по полу большого ковра; а дислокацию — со складкой на таком ковре. Очень трудно передвинуть ковер сразу, как единое целое, но если сделать на ковре складку и перекачивать ее от одного края ковра до другого, то ковер можно переместить незаметно и сравнительно легко.

Красивое и наглядное объяснение свойств реальных металлов, структура которых весьма далека от совершенства...

Но ученым хотелось подтвердить свои выводы решающими контрольными опытами: хорошо бы воочию убедиться в существовании таинственных дислокаций (лучше один раз увидеть!) и получить хоть крошечный кусочек металла, свободного от дислокаций. Какова же будет его прочность?

К середине пятидесятых годов XX столетия электронные микроскопы, в которых световой луч — основной инструмент оптических микроскопов — заменен на еще более зоркий электронный пучок, были усовершенствованы настолько, что ученым удалось не только увидеть скрытые дефекты внутри материалов и рассмотреть дислокации самой различной формы, но и проследить за перемещением дислокаций в глубине металлов, возникающим под действием подводимого к образцам тепла.

Профессор Мотт вспоминает в одной из своих статей: «...на экране электронного микроскопа были видны короткие темные черточки, которые порой скачком меняли свое положение, очевидно, это металлическая фольга деформировалась при нагревании ее пучком электронов. Я хорошо помню наше волнение, когда аспирант вбежал в мой кабинет с криком: «Профессор, идите посмотреть надвигающиеся дислокации!»

Движение дислокаций удастся остановить введением примесей — чужеродные атомы, как правило, собираются в местах дефектов кристаллической решетки и будто замораживают их, не позволяя распространяться на всю глубину материала. Металл с примесями недаром значительно прочнее чистого металла.

К сожалению, от дислокаций пока нельзя освободить полностью большие металлические изделия, и они выдерживают нагрузки в сто, а некоторые даже в тысячу раз меньшие, чем полагалось бы, будь совершенно идеальной их внутренняя структура.

Лишь крохотные кристаллики-усы, иногда самопроизвольно вырастающие на металлических поверхностях, оказались совершенно лишены дислокаций, и, к радости ученых, их прочность была близка к идеальной.

У исследователей возникла серьезная и неотложная проблема: разгадать все стадии процесса возникновения совершенных металлических кристаллов и превратить случайные явления в закономерные... После решения этой задачи у конструкторов машин и механизмов появятся новые материалы невиданной прочности и твердости.

А как трудно сделать новый шаг в сложной и хорошо изученной области металловедения, где интуитивный отбор и сознательный поиск лучших решений ведется человечеством уже несколько тысячелетий!

Химия высоких температур и энергий

Принципы, на которых основаны многие высокотемпературные химические процессы, используются человечеством уже несколько тысячелетий. И среди них столь важный для современной промышленности процесс получения стали.

Для выплавки железа из природных руд древнему человеку не хватало тепла.

Даже на жарких кострах не удавалось выделить железо из соединений, входящих в состав руды.

Одно из самых полезных изобретений в истории человечества было сделано, вероятно, случайно: железо удалось получить после того, как железную руду смешали с древесным углем и повысили температуру пламени, продувая воздух через горящую смесь с помощью кузнечных мехов. Это произошло в III тысячелетии до нашей эры...

Верхний слой выплавляемого железа пропитывался углеродом, образуя твердый и прочный сплав этих двух химических элементов, именуемый сталью, причем углерода, как определили уже в наше время, в стали содержится от 0,3 до 1,7%.

И по сей день углерод — лучший восстановитель железа из его оксидов, а кислород при производстве стали обязательно продувается через расплавленный металл, чтобы повысить температуру горения и уменьшить расходы на ее поддержание для осуществления происходящих при высокой температуре многочисленных реакций.

Выплавка стали во многих странах превышает сотни миллионов тонн, и обычно процесс происходит в две стадии.

Сначала в доменных печах получают прочный, но хрупкий чугуны, содержащий наряду с железом более 1,7% углерода, а затем в мартеновских печах или бессемеровских конверторах излишний углерод вы-

жигают за счет реакции углерода с добавленными к чугуну оксидами железа.

Одновременно улетучиваются многие посторонние примеси и вводятся специальные полезные добавки, называемые легирующими, — хром, никель, ванадий, вольфрам, марганец, меняющие свойства стали.

Некоторые легированные стали не ржавеют, другие обладают малым коэффициентом теплового расширения. Можно изменить эластичность стали, ее вязкость, жаропрочность, твердость, придать ее поверхности красивый синеватый оттенок с помощью пленки из оксидов металлов, входящих в состав данной стали.

Химия высоких температур поставляет промышленности не только сталь, но и многие другие металлы.

При производстве особенно ценного для техники металла, такого, как легкий и прочный титан, восстановлением его из оксидов часто используют не углерод, а очень активный кальций, меньше загрязняющий получаемый титан; а иногда также применяют реакцию взаимодействия оксида титана и магния. В этом случае металлический титан оказывается совершенно свободным от низших оксидов титана, которые не всегда удается удалить с помощью кальция.

Титан вдвое легче железа, а по прочности превосходит многие стали, из него изготавливают сложные детали летательных аппаратов.

История металлургии и химии высоких температур показывает, что ученые всегда находят в конце концов способ массового и достаточно дешевого производства необходимых металлов. Вспомним хотя бы увлекательную и поучительную историю промышленного получения алюминия.

Немногим более ста лет назад алюминий был так дорог, что из него делали лишь очень редкие предметы: погремушки для наследников престола и украшения для памятников. Модный алюминий вытеснил золото и платину из традиционных для них областей применения!

В 1886 году было почти случайно обнаружено, что природный глинозем, состоящий из оксида алюминия, можно растворить в расплавленном минерале — криолите. Из образовавшегося раствора путем электролиза уже сравнительно легко выделить чистый алюминий. Эти технологические открытия позволили сделать производство алюминия таким дешевым, что из него сейчас создают не только детали самолетов, ракет, спутников Земли, но и множество предметов, окружающих нас в повседневной жизни, например хозяйственную упаковочную фольгу и легкую кухонную посуду.

Энергию, необходимую для получения чистого металла, можно использовать не только в привычной тепловой или электрической форме. XX век познакомил нас с кинетической энергией пучков заряженных или нейтральных частиц, удобной и компактной формой энергии, способной превращать одни металлы в другие.

Владея таким тонким и мощным инструментом воздействия на вещество, ученые смогли получить многие трансурановые элементы —

химические элементы таблицы Менделеева с большими порядковыми номерами и их изотопы. В основном — это металлы.

Выберем из них самый дорогой сейчас металл — калифорний, химический элемент с порядковым номером 98. Его стоимость в настоящее время составляет около 6,5 миллионов долларов за грамм и обусловлена трудностью получения калифорния, который образуется при бомбардировке ядер элемента с номером 96 — кюрия — ускоренными альфа-частицами или при облучении тяжелых изотопов плутония и кюрия нейтронными потоками от мощных ядерных реакторов. Для образования в ходе радиоактивных превращений одного грамма калифорния необходимо подвергнуть интенсивной бомбардировке нейтронами десять килограммов плутония!

Один грамм изотопа калифорния-252 испускает три триллиона нейтронов в секунду, которые эффективно используются для лечения опухолей. В институте медицинской радиологии в подмосковном городе Обнинске созданы миниатюрные источники излучения: стальные иглы-цилиндры диаметром чуть более миллиметра с активными сердечниками из калифорния-252. Игла вводится в опухоль автоматически под дистанционным рентгеновским контролем и облучает опухоль изнутри.

Спасая жизнь людей, калифорний сторицей отдает энергию, затраченную на его получение...

«Ходя за тайнами в искусстве и природе»

Этими короткими и образными словами определил Михаил Васильевич Ломоносов смысл творчества ученого и литератора в стихотворении «Письмо о пользе стекла», написанном в 1792 году. И воспел торжественную оду оптическим приборам из стекла, в том числе микроскопу, который много «тайностей открыл» исследователям природы.

Микроскоп и сейчас помогает химикам понять структуру и свойства сложных многокомпонентных твердых тел, например стали. Тщательно отполировав поверхность исследуемого образца механическим или химическим путем и обработав его специальными реактивами, можно затем увидеть в микроскопе мозаику из темных, серых и блестящих включений, имеющих различный химический состав.

Ныне, спустя более чем два века после создания стихотворения, мы можем присоединить к похвальному ломоносовскому списку еще несколько десятков оптических приборов из стекла, которые позволяют в наши дни химикам и физикам расшифровывать составы и структуры различных веществ. Среди них наибольшую пользу химикам принесли, вероятно, спектрометры — ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные.

Сердцем спектрометра является монохроматор, состоящий из одной или нескольких оптических призм или других оптических устройств, разделяющих свет, направляемый в прибор, на отдельные спектральные составляющие.

Если в монохроматор попадает пучок видимого глазом белого солнечного света, то его удастся превратить с помощью обычной стеклянной призмы в красочный прямоугольник из ярких цветных полос, представляющих различные области солнечного спектра с определенными, характерными для них длинами волн: от 0,4—0,5 микрометра (фиолетовые и синие лучи) до 0,7—0,75 микрометра (красные лучи).

Можно изготовить оптическую призму из кварца, и тогда монохроматор будет легко делить на спектральные полосы даже недоступные глазу ультрафиолетовые лучи. А если сделать призму из поваренной соли, бромиды калия или фторида лития, то удастся получить спектр и невидимого инфракрасного излучения с большими длинами волн, вплоть до 50—60 микрометров!

Из яркого света газовой горелки этот прибор выделяет спектральные линии химических веществ, внесенных в пламя для анализа. Возбуждаемые теплом и светом валентные электроны атомов переходят на верхние электронные оболочки и поглощают из сплошного спектра газового пламени характерное для каждого из атомов узкополосное спектральное излучение.

Хорошо знакомы экспериментаторам, например, желтые спектральные линии, возникающие при нагревании в пламени солей натрия, или зеленые — солей бора.

Иногда появление линий объясняется люминесценцией, собственным свечением вещества после поглощения им энергии возбуждения. В этом случае вещество в прямом и переносном смысле рисует свой световой автопортрет...

Если на входную щель монохроматора направить свет от мощного искусственного источника, а прошедшее через прибор излучение зарегистрировать автоматически — с помощью чувствительного фотоэлемента или термоэлемента, соединенного с компьютером, то спектрометр превращается в очень полезное быстродействующее аналитическое устройство — спектрофотометр.

Любое химическое вещество, изготовленное в форме тонкой пластины либо растертое в порошок, смешанный с солью, прозрачной в интересующей исследователя области спектра, или представляющее собой жидкость, налитую в особые стаканчики-кюветы, может быть просвечено на спектрофотометре излучением любой длины волны.

В течение нескольких минут химик-исследователь получает от современного автоматизированного спектрофотометра график в виде кривых причудливой формы. Отражение, поглощение или пропускание оптического излучения веществом запечатлено на этом графике.

Оптические свойства в ультрафиолетовой и видимой области спектра обычно позволяют судить о переходах электронов с орбитали на орбиталь и об энергетическом положении орбиталей, а поведение вещества при облучении инфракрасным излучением определяется составом и структурой молекул, образующих его.

Молекулы внутри исследуемого образца колеблются или вращаются с разной энергией, характерной для данного вещества, поворачиваются то в одну, то в другую сторону около обычного для них равновесного положения. Когда энергия одного из этих движений совпадает с энергией падающего на образец излучения, возникает всплеск на кривой поглощения: излучение этой длины волны не может беспрепятственно пройти через вещество.

В XX веке у ученых появился еще один инструмент для исследования строения веществ — рентгеноэлектронный спектрометр. Он позволяет изучать поглощение веществом высокоэнергичного рентгеновского излучения. Недаром рентгеноэлектронную спектроскопию часто называют экспериментальной квантовой химией — рентгеновские спектры позволяют подтвердить или опровергнуть теоретические предположения ученых о строении вновь создаваемых в лаборатории химических соединений.

Развитие компьютерной техники открыло в конце XX века эру новых возможностей для спектроскопии. Еще 20—25 лет назад ученые тратили годы, чтобы установить строение нового химического соединения. Сегодня — благодаря спектроскопическим методам исследования — это делается в тысячи раз быстрее.

Счастливая встреча света и вещества

В 1928 году советские ученые Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг открыли явление комбинационного рассеяния света в кристаллах, а индийские специалисты Ч. Раман и К. Кришнан обнаружили, что подобный же эффект наблюдается в жидкостях.

Твердые тела или жидкости, освещаемые мощным пучком монохроматического света (в современных приборах для этого используют луч лазера), не только пропускают, поглощают или отражают свет, как считали ученые до этих работ, но и рассеивают его, причем длина волны света при этом изменяется. В спектре, который записывает чувствительный приемник излучения, установленный в спектрофотометре, комбинируется падающий свет, рассеянный без каких-либо перемен в длине волны, и свет, имеющий спектр, резко отличный от падающего.

Открытое явление получило название комбинационного или рамановского рассеяния, а Ч. Раману в 1930 году за открытие этого эффекта присуждена Нобелевская премия.

В энциклопедических словарях пишут: «Комбинационное рассеяние происходит в результате неупругого соударения фотона с молекулой». Упругое соударение похоже на столкновение бильярдных шаров, неупругое — на удар футбольного мяча о сетку ворот. Конечно, это лишь приближенное сравнение...

При абсолютно упругом столкновении не должно возникать обмена энергией, а при неупругом такой обмен происходит, и по изменению количества энергии у одного из участников столкновения мы мо-

жем судить о том, сколь энергичным был второй участник встречи. Ведь попавший в сетку мяч отскакивает на разное расстояние, в зависимости от того как она натянута.

Когда влетающая в твердое или жидкое тело мельчайшая частица светового потока — фотон, или квант, сталкивается с возбужденной молекулой, фотону передается часть избыточной энергии молекулы. Длина волны рассеянного света, как это ни удивительно на первый взгляд, становится короче по сравнению с длиной волны падающего света.

Молекула после неупругого соударения с фотоном возвращается в обычное состояние, где для нее характерны колебательные и вращательные движения, а свет получает дополнительную энергию.

Точно измерив длину волны рассеянного света, ученые могут выделить все вероятные состояния молекулы.

Возможен и другой случай: свет лазера возбуждает молекулы вещества и при этом теряет часть своей энергии. Тогда длина волны рассеянного света возрастает по сравнению с длиной волны источника лазерного излучения. Изучение этих оптических изменений позволяет очень многое узнать о строении молекул, дает возможность определить межатомные расстояния и углы, под которыми расположены атомы или группы атомов в молекуле относительно друг друга.

Для установления химического состава и структуры кристаллов по спектрам комбинационного рассеяния света необходимы не только чувствительный спектрофотометр и мощный лазер. В специальной камере кристаллы охлаждаются в парах жидкого азота. Попадающий на кристаллы луч лазера часто и равномерно прерывается вращающейся черной шторкой, благодаря чему рассеянный молекулами свет тоже становится прерывистым. Оптики и специалисты по электронной технике называют такой свет модулированным. Его гораздо легче, чем непрерывный световой сигнал, уловить и измерить, предварительно выделив и усилив с помощью электронной аппаратуры.

Таким образом, к услугам одной из самых древних наук — химии ее молодые современные подруги — физика низких температур, электроника, вакуумная техника. Только коллективными усилиями удастся вырвать у кристаллов их секреты.

Традиционные методы исследования, принятые в аналитической химии, требуют разрушения сложного твердого вещества, разъятия его на составные части.

Только после выделения интересующего химика соединения с помощью целого ряда химических реакций можно определить природу и количество элементов, образующих молекулы данного соединения. Для этого применяются характерные для каждого из них реактивы, обычно меняющие свою окраску, кислотность или электропроводность в присутствии определенных атомов или ионов.

Молекулы при таких воистину хирургических приемах обращения с веществом лишены привычного окружения. Их связи друг с другом,

существующие в твердом теле, искажаются, движения атомов в молекуле и самих молекул тоже неузнаваемо изменяются.

Только деликатный оптический луч исследует молекулы, не нарушая многообразия их связей и положений, незаметно и бесшумно проникая в глубь вещества.

Внешне простые и внутренне сложные

Твердые тела, окружающие нас в жизни, внешне кажутся похожими и простыми. Одинаково прозрачны стеклянные окна в домах и иллюминаторы на самолетах и кораблях, сделанные из плексиглаза — искусственного полимерного стекла; неизменно прочны деревянный шкаф и металлический лабораторный стол; дубовый паркет и небольшая скульптура из камня кажутся сделанными из одного и того же материала...

И лишь в исключительных обстоятельствах — при изменении условий внешней среды, при бурных посторонних воздействиях ярко проявляются различия между твердыми телами. Мы узнаем из жизнью поставленного опыта, что стекло хрупкое, но выдерживает нагрев до высоких температур, в то время как прозрачная пластмасса легко плавится. Можем увидеть, что дерево горит в отличие от металла и камня.

Во всех этих случаях химический состав твердых тел различен — природа и количество химических элементов, образующих древесину, камень, стекло, металл, пластмассу, отличаются весьма значительно.

Почему же тогда столь резко изменяются свойства одного и того же твердого тела после температурной или механической обработки? Сталь, например, после закалки — нагрева и последующего резкого охлаждения — становится прочнее и жестче, а после отжига — нагрева и медленного охлаждения — податливей и мягче. Химический состав стали ведь при этом не изменился!

Поэт Ф. И. Тютчев в 1836 году написал такие проникновенные строки:

Не то, что мните вы, природа —
Не слепок, не бездушный лик:
В ней есть душа, в ней есть свобода,
В ней есть любовь, в ней есть язык.

Объяснить иносказание поэта, прочитать трудный язык Природы предстояло ученым, понимавшим, что атомы — лишь буквы, а молекулы — только слова этого удивительного языка. Атомы и молекулы могут расположиться в пространстве в самом причудливом порядке, составить различные структуры, от которых будут решающим образом зависеть свойства твердых тел.

Кристаллы и аморфные тела. Трудно сейчас назвать тот далекий год на заре развития человечества, когда внимательный взгляд одного из наших предков впервые выделил среди земных пород небольшие

блестящие камни, похожие на сложные геометрические фигуры, которые вскоре стали служить драгоценными украшениями.

Пройдет несколько тысячелетий, и люди осознают, что вместе с красотой природных самоцветов в их жизнь вошел новый класс веществ — кристаллы...

Некоторые из этих камней, такие, как алмазы, гранаты, рубины, отличались исключительной красотой и твердостью, другие, например флюориты, кальциты, переливались нежными оттенками при ярком свете и могли быть легко расколоты на кусочки.

К крайнему удивлению и радости первых невольных экспериментаторов, осколки, на которые случайно разлетались хрупкие драгоценные камни, в точности повторяли по своей форме и огранке друг друга и камень-первооснову. Значит ли это, что удивительные камни-кристаллы составлены из одинаковых, неоднократно повторяющихся первичных блоков и самые крохотные из них образованы, вероятно, всего несколькими атомами?

К утвердительному ответу на этот вопрос пришли наиболее проныцательные ученые уже в XVII веке, еще не видя самих атомов и молекул. Открытие рентгеновских лучей, рождавшихся во время столкновения потока электронов с твердой металлической пластинкой-мишенью в откачанных стеклянных трубках, дало в руки исследователям прекрасный инструмент для проникновения в глубь материи.

Длина волны рентгеновского излучения оказалась соизмеримой с расстояниями между атомами в кристаллах. Отражаясь от тесных рядов атомов, рентгеновские лучи, подобно видимым оптическим лучам, охотно взаимодействовали между собой, усиливая и ослабляя друг друга. На пленке или фотопластинке возникали отчетливые отпечатки, по которым легко было определить расположение атомов в глубине непрозрачных твердых тел.

С середины десятых годов XX столетия и по сегодняшний день рентгеноструктурный анализ — наиболее действенный и точный метод, позволяющий химикам и физикам узнать внутреннее строение изучаемых соединений с упорядоченным расположением атомов и молекул.

Предвидение ученых полностью оправдалось: четкая геометрическая форма внешних поверхностей отражала строгий порядок в построении атомов. В кристаллах (большинство драгоценных камней относится к этому классу веществ) атомы образуют правильные геометрические конструкции — трехмерные кристаллические решетки.

В книге «Царство кристаллов», написанной в XIX веке выдающимся русским кристаллографом Е. С. Федоровым, приведено описание кристаллов различных соединений, даны величины углов между кристаллическими гранями. Эти сведения были дополнены трудами ученых XX века, когда возникла новая область аналитической химии — кристаллохимический анализ. Изучив с помощью рентгеновских лучей внутреннюю структуру какого-либо кристалла, исследователи могут,

пользуясь специальными компьютерными программами, достаточно точно определить его химический состав.

Современные методы анализа позволили ученым очень многое узнать о кристаллах, не разрушая их.

Многие кристаллы образованы не атомами, а ионами. Сравнительно недавно обнаружены и молекулярные кристаллы: их внутренняя геометрическая решетка составлена из ритмично и равномерно расположенных молекул.

Когда большой монолитный кусок вещества представляет собой единый кристалл, его называют монокристаллом. К сожалению, совершенные монокристаллы, необходимые, например, современной оптике или радиоэлектронике, получить или обнаружить в природе очень трудно. Чаше ученые имеют дело с поликристаллами — веществами, состоящими из множества мелких или крупных кристаллических зерен, немного повернутых в пространстве относительно друг друга.

У кристаллов, в силу строго определенной внутренней формы, проявления химических свойств существенно изменяются при перемене плоскости, на которой происходит химическая реакция. Заметно отличаются, например, скорости травления в кислотах разных граней кристалла.

Зависят от направления внутри кристалла, или, как говорят ученые, анизотропны, и физические свойства кристаллов.

Эти характерные свойства весьма четко разграничивают упорядоченный, строгий мир кристаллов и аморфные материалы, другой большой класс веществ.

Внутри аморфных тел атомы и молекулы расположены хаотично, в структуре аморфных материалов царит поэтический беспорядок. Кажется, что такие твердые тела образованы внезапным быстрым охлаждением или сжатием жидкости. Атомы или молекулы будто застигнуты врасплох воздействием внешних сил и застыли в случайных позах...

Вероятно, поэтому многие аморфные тела, например стекла, получили название твердых жидкостей.

Как у настоящих жидкостей, свойства аморфных тел изотропны, они не зависят от направления приложения внешних сил.

Для кристаллов точно известны температуры, при которых происходят процессы плавления или кристаллизации. Превращения аморфных материалов — из жидкости в твердое состояние и наоборот — протекают без этих тепловых остановок. Охлаждение и нагревание в этом случае идет плавно и постепенно.

Для стекла нельзя, например, назвать точную температуру плавления — стекло не плавится, а размягчается. Происходит процесс размягчения в довольно большом интервале температур. Сначала стекло начинает напоминать густой и вязкий мед, затем делается похожим на сметану и только потом превращается в жидкость, столь же подвижную, как вода.

Наблюдательные жители старинных домов заметили, что оконные стекла, простоявшие в окнах многие десятки лет, становятся толще у

основания. Стекло, еще раз доказывая свою принадлежность к твердым жидкостям, медленно-медленно течет, образуя наплывы и утолщения в нижней части окон!

Известный ученый, посвятивший много лет изучению структуры твердых тел, профессор А. И. Китайгородский описывает в одной из своих научно-популярных книг простой и эффектный эксперимент: «Из большого кристалла, скажем поваренной соли, — пишет ученый, — можно выточить шар. Грани и ребра кристалла исчезли, но на самом деле они существуют, хотя и в скрытом виде. Начнем медленно растворять шар из поваренной соли. Мы увидим, как по мере растворения из шара образуется... куб, то есть та форма, которая свойственна кристаллу данного вещества».

Еще доступнее опыты, показывающие, как много в окружающем нас мире аморфных твердых тел. Леденцы и карамельки растворяются в теплой воде, принимая самые неожиданные, отнюдь не кристаллические очертания... Впрочем, это поведение аморфных тел становится вполне понятным, если вспомнить о случайном, беспорядочном расположении частиц, из которых они состоят.

Существуют, однако, явления, где стираются грани между металлами и диэлектриками, кристаллами и аморфными телами...

К таким явлениям относится сверхпроводимость.

В начале XX века было обнаружено, что ртуть, охлажденная с помощью жидкого гелия до температуры -269°C , становится сверхпроводником: электрический ток протекает через нее без каких-либо потерь!

Теоретики предсказывали, что возможно получение так называемых «теплых» сверхпроводников, для охлаждения которых требуется не дорогой жидкий гелий, а значительно более дешевый жидкий азот с температурой -196°C , который можно хранить в обычных термосах.

Долгое время физики и химики старались создать «теплые» сверхпроводники из металлов и их сплавов с полупроводниками. Для использования самого «теплого» из них — сплава ниобия с германием — все же требовалась температура -250°C .

В начале 1987 года научный мир облетела долгожданная весть: в России и за рубежом ученые разработали керамические материалы, состоящие из иттрия, бария, меди и кислорода, переходящие в сверхпроводящее состояние при температуре -175°C .

Керамика, плохо проводящая ток при комнатной температуре, — как и полагается диэлектрикам, созданным из оксидов металлов, — скачком увеличивает свою электропроводность при охлаждении жид-



ким азотом. Электрический ток, пропускаемый через нее, уже не встречает препятствий...

С помощью электронного микроскопа уже через несколько месяцев ученые установили кристаллическую структуру иттрий-бариевой керамики. На электронной фотографии были ясно видны попарно расположенные ионы меди и упакованные между ними ионы бария. А в 1995 году американские химики получили на основе этой сверхпроводящей керамики гибкую пленку. При температуре жидкого азота (-196°C) по такой пленке может протекать электрический ток, в тысячи раз более сильный, чем по обычному медному проводу.

Экспериментаторы надеются, что им удастся разработать материалы, которые переходят в сверхпроводящее состояние уже при -50°C . Теоретики размышляют над тем, как точнее и полнее объяснить, почему диэлектрик внезапно становится сверхпроводником, что очень напоминает волшебное превращение Золушки в принцессу...

Жидкие кристаллы. Наблюдая за быстрой сменой цифр на табло портативного калькулятора или современных электронных часов, работающих от крохотных электрохимических батареек, мы обычно не задумываемся над тем, что видим изменения в тонких пленках, которые находятся в особом, жидкокристаллическом состоянии, промежуточном между кристаллами и аморфными телами.

Первыми веществами, полученными в жидкокристаллическом виде еще в конце XIX века, были холестерил-бензоат, параазоксифенетол-параазоксианизол. Это органические соединения, похожие по химическому составу на известный краситель анилин и вещества, вырабатываемые человеческим организмом, такие, как холестерин.

Холестерил-бензоат, твердый при комнатной температуре, плавится при 145°C с образованием мутного расплава, имеющего жидкокристаллическую структуру, и только при 179°C становится настоящей прозрачной жидкостью. В интервале температур от 145 до 179°C это вещество похоже одновременно на кристалл и на аморфное тело.

Подобно жидкостям, жидкокристаллические пленки легко собираются в капли, принимая предлагаемую им форму. В то же время они рассеивают, поляризуют и преломляют свет, как кристаллы; для них характерна анизотропность, неодинаковость многих свойств — оптических, механических, магнитных, электрических — в различных направлениях внутри пленок.

Очень часто длинные молекулы в жидкокристаллических пленках располагаются не беспорядочно и хаотично, как в аморфных телах, а параллельно друг другу.

При этом взаимное расположение молекул становится более упорядоченным, хотя до полной упорядоченности, характерной, как мы знаем, для подлинных кристаллов, еще далеко.

В жидкокристаллическом веществе пространственное расположение молекул легко меняется под действием света, тепла, небольших магнитных и электрических полей, что резко сказывается, в частности, на отражении ими света. Именно эта особенность позволяет заметить воз-

никновение цифр на табло электронного прибора. Жидкокристаллическая пленка, нанесенная на стекло, на наших глазах темнеет, сильнее поглощает свет в тех местах, где через нее был пропущен импульс электрического тока.

Химикам удалось получить жидкие кристаллы, приобретающие синюю, зеленую, красную окраски в зависимости от величины подводимого электрического тока.

Нам хорошо знакомы жидкокристаллические экраны компьютеров и телевизоров. В будущем такие мониторы можно будет сворачивать в компактную трубочку, носить в кармане и использовать в качестве электронной газеты...

Композиционные материалы. Мы ценим кристаллы за стройность и неизменность внутренней структуры, но и аморфные тела имеют свои достоинства.

Кристаллы, как правило, прочны, но их отличает хрупкость, жесткость. Плотная упаковка атомов в кристаллах делает их тяжелыми. Современной промышленности необходимы также твердые материалы с другими свойствами — эластичные, упругие, гибкие, легкие.

И таких материалов много именно среди аморфных веществ, атомы которых не так жестко, как в кристаллах, связаны с соседями.

Прочность, жесткость, твердость предметов, как выяснилось в ходе детальных исследований, зависит очень часто от свойств их поверхности.

Трещина глубиной до 25 мм в стальной пластине не приводит к ее разрушению даже при нагрузке в 70 кг на квадратный миллиметр площади.

Лист алюминия ломается в подобных условиях, если повреждение поверхностного слоя проникло чуть глубже, чем на 0,4 мм.

Стекло же мгновенно разлетается на кусочки при точно такой же нагрузке, когда глубина трещины всего 2,5 микрометра. Толщина человеческого волоса в 20 раз больше!

Естественно, что после тщательного изучения структуры твердых тел ученым захотелось создать материалы, сочетающие в себе свойства кристаллов и аморфных тел. Они решили сделать это самым верным и простым способом: соединить механически или химически разнородные материалы в единую композицию.

Составные, или, как их называют, композиционные, материалы, сокращенно композиты, удалось разработать, и оказалось, что их свойства действительно намного лучше, чем у однородных материалов.

Пропитанная смолой упругая и влагостойкая стеклоткань применяется для получения корпусов быстроходных катеров. Прекрасные легкие теплоизолирующие прокладки изготавливают из нескольких слоев алюминиевой фольги, перемежающейся с тончайшими пленками из стекловолокна.

Особенно прочны композиты, составленные из смешанных с полимерами кристаллических усов — маленьких кристаллов, лишенных внутренних дефектов.

Волокна из углерода, бора, карбида кремния, склеенные эпоксидной смолой, образуют листы композиционного материала, столь же прочного и жесткого, как алюминий, магний, титан, но значительно более легкого.

Полимерные прослойки не выдерживают, как правило, температуру выше 200—300°C.

Ученые сумели получить жаропрочные и легкие композиты из волокон, погруженных в ниобий, никель, кобальт, аморфной структуры путем химического или электрохимического осаждения. Этим материалам высокие температуры не страшны!

Именно из таких композитов получают ответственные детали самолетов, вертолетов, турбин, космических кораблей.

Композиционным материалам легко придавать любую форму. Специалисты в этой области справедливо предсказывают, что, по мере того как эти материалы будут входить в жизнь, появятся здания, контуры которых будут напоминать шатры, и самолеты с изящными очертаниями птиц.

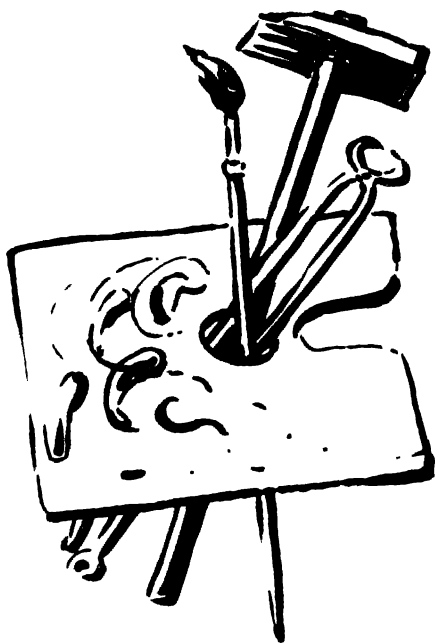
Как это нередко случалось в истории науки, только после создания искусственных композиционных материалов ученые обратили внимание на то, что природа давно использует в своей повседневной практике открытый ими принцип.

Нам хорошо известны срезы деревьев, где даже невооруженному глазу ясно видны годовичные кольца, позволяющие определить возраст великанов лесов. Когда эти срезы исследуются в электронном микроскопе при увеличении в 10, 20, 30 тысяч раз, удается разглядеть и мик-

роструктуру дерева. Если бы в этот момент не было известно, что на экране прибора — создание природы, то заключение специалистов выглядело бы единодушным: для анализа взят композиционный материал!

Древесина представляет собой композицию целлюлозы и лигнина, смолистого соединения с большим молекулярным весом. Волокна целлюлозы обладают высокой прочностью на разрыв, но легко изгибаются. Лигнин связывает их в единое целое и сообщает материалу необходимую жесткость.

Прочность костей животных и человека также обеспечивается их композитной структурой, состоящей из мелких кристаллов апатита и органического вещества коллагена.



К композиционным материалам можно смело отнести и всегда современную керамику. Обжигая на солнце и у костра сосуды, вылепленные из глины, древние гончары подражали природе, создавшей твердые камни из легковесного «праха» (как часто с грустью называл землю замечательный поэт XI века Омар Хайям).

Красноватый оттенок многим сортам стеклокерамики придает примесь оксида железа, но основную массу ее образуют мелкие прочные кристаллики алюмосиликатов, скрепленные мягким стеклянным цементом.

Кстати, керамика, как и многие природные материалы, такие, как мрамор, служит человеку не только благодаря своей прочности, водонепроницаемости, способности окрашиваться, стойкости к воздействию влаги и химически активных веществ, особенно если ее внешняя поверхность защищена стекловидным слоем эмали или глазури. Полезным является и такое свойство керамики, как... хрупкость. Хрупкая керамика, как и природный камень, легко поддается механической обработке, что удешевляет и упрощает процесс изготовления сосуда, чашки или промышленной детали. В хрупкости керамики (как у иных материалов — в гибкости), неразрывно сочетаемой с твердостью, — ее достоинство.

Не такие уж они неизменные и невозмутимые...

Для химического соединения, имеющего определенный, строго фиксированный состав, характерны одни и те же химические и физические свойства, независимо от того, каким способом получено данное соединение.

Законом постоянства состава называли химики это важное теоретическое положение, которое впервые ввел в химию на рубеже XVIII и XIX веков Жозеф Пруст. Точка зрения Пруста выстояла против резких критических нападок Клода Бертолле, раздававшихся целых семь лет, с 1801 по 1807 год.

Известный газ сероводород, например, всегда превращается в жидкость при $-68,6^{\circ}\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении, а в твердое тело при $-85,7^{\circ}\text{C}$. Его химические свойства всегда одинаковы, хотя получен он может быть в лабораторных условиях из самых разнообразных исходных веществ или выделен из природных минеральных вод и газов в разных местах земного шара.

Закон постоянства состава на протяжении последних ста с лишним лет неоднократно дополнялся. Первым это сделал наш соотечественник академик Александр Михайлович Бутлеров, выдвинув в 1861 году теорию химического строения вещества. Свойства соединения зависят не только от состава, но и от расположения в пространстве частиц, образующих его молекулы, убедительно доказал А. М. Бутлеров.

Казалось бы, что может повлиять на поведение отдельных химических элементов? Ведь они состоят из одинаковых атомов! Однако в процессе роста кристаллов, внутри которых одни и те же элементы могут

построиться в самом сложном и причудливом порядке, у природы появляется еще одна возможность изменить привычный лик веществ с одинаковым химическим составом...

В XX веке, после открытия рентгеновских лучей и рентгеноструктурного анализа, ученые обнаружили, что, например, такие разные вещества, как алмаз, графит и сажа состоят из совершенно одинаковых атомов углерода и отличаются лишь кристаллической структурой.

В алмазе атомы углерода образуют тетраэдры, очень прочно связанные между собой во всем объеме кристалла, благодаря чему алмазные резцы — образец прочности — режут стекло и камень.

В графите те же самые атомы прочно соединены друг с другом только в горизонтальной плоскости, а вертикальные связи отдельных слоев значительно протяженнее и слабее, из-за чего графит, как мы хорошо знаем, часто пользуясь карандашом, легко оставляет свои следы на бумаге...

Сажа состоит из мельчайших, беспорядочно расположенных кристалликов графита.

В 1987 году учеными была выделена из сажи еще одна, ранее неизвестная модификация углерода, названная фуллереном. Молекула такого вещества состоит из 60 атомов углерода и, согласно рентгеновским исследованиям, напоминает футбольный мяч с полостью в центре. Диаметр каждого «мяча» — около одного нанометра, что примерно в десять раз больше диаметра атома водорода.

Шарообразная форма молекул новой модификации углерода напоминала ученым купола зданий, возводимых американским архитектором Бакминстером Фуллером. Отсюда родилось и название соединения — «бакминстерфуллерен» или просто «фуллерен».

Сейчас химики многих стран увлеченно исследуют эту модификацию углерода. Оказалось, что если кристаллизацию молекул фуллерена проводить в присутствии атомов калия, то эти атомы, встраиваясь внутрь углеродных сфер, придают веществу сверхпроводящие свойства. А недавно химики научились встраивать атомы ниобия непосредственно в углеродные оболочки, испаряя смесь графита и ниобия в лазерном луче. Теперь исследователи работают над получением новых веществ в количествах, достаточных для досконального исследования их физических и химических свойств.

Как не похожи по свойствам и внешнему виду друг на друга кристаллические разновидности химического элемента углерода!

Еще поразительнее, когда твердые тела, например два тускло-серых с легкой синевой кристалла кремния, неразличимо одинаковые по внешнему виду, кристаллической структуре и физико-химическим свойствам, вдруг демонстрируют диаметрально противоположное электрическое поведение. Один из кристаллов оказывается диэлектриком и практически не проводит электрический ток, а другой проявляет свойства металла. Что за чудеса?

Загадочные различия объясняются просто: один из двух серых кристаллов кремния был хорошо очищен от примесей и стал похож на ди-

электрик, а в другой кристалл примеси специально вводили, превратив полупроводник (без всяких внешних изменений!) почти в металл...

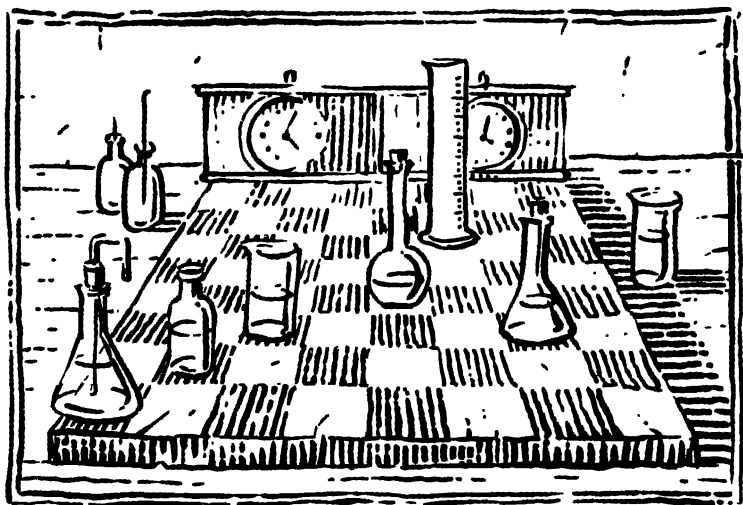
Еще до открытия полупроводников была изобретена фотография, где тоже полезно используется изменчивость свойств невозмутимых твердых тел...

В желатиновую пленку, нанесенную на твердую полимерную основу, добавляется тонкая взвесь бромида или хлорида серебра. На свойства желатинового слоя эти добавки-примеси никак не влияют... пока пленка не освещена. При освещении начинается химическая реакция разложения соли на составляющие элементы, причем ион галогена химически связывается желатином, а серебро выделяется в виде мельчайших кристалликов, которых тем больше, чем сильнее освещалась пленка.

Следы световых лучей, отраженных от освещенных предметов, теперь удастся задержать, сохранить, запечатлеть!



ХИМИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ



Но кто сочтет и взвесит эти молнии ума? Кто сумеет проследить таинственные пути сцепляющихся представлений?

Г. Гельмгольц

Почему одни реакции происходят бурно, с выделением тепла и часто — света, другие протекают медленно и тихо, а для осуществления третьих, наоборот, требуется подводить к смеси исходных веществ извне большое количество тепла и прилагать внешнее давление, чтобы вещества соединились?

Несколько веков длился трудный путь, который привел к пониманию процессов, определяющих возможность протекания химической реакции. Накапливались опытные данные о разных методах осуществления химических процессов, о влиянии температуры, давления, механического измельчения и перемешивания на скорость реакций.

К середине XIX века в распоряжении исследователей было уже достаточно много полезных и точных сведений. Началось создание теорий взаимодействия химических соединений. При этом химики действовали в полном согласии с советом Д. И. Менделеева: «...лучше держаться такой гипотезы, которая может оказаться со временем неверною, чем никакой. Гипотезы облегчают и делают правильной научную работу — отыскание истины, как плуг земледельца облегчает выращивание полезных растений».

Как же предполагали ученые узнать о совпадении теории с экспериментом? О существовании атомов и молекул в те годы лишь догадывались, никаких прямых доказательств их реального бытия еще не нашли... А ведь требовалось проследить за реакциями, в которых частицы вещества с большой скоростью меняются местами!

Выход из столь трудного положения мог быть только один: попытаться узнать о направлении и интенсивности химического процесса, наблюдая какое-либо явное и удобное для измерений побочное явление, неизбежно сопровождающее этот процесс. Например, выделение или поглощение тепла в ходе реакции.

Лица и факты, которые не забываются

Многие ученые поражают окружающих энциклопедическими знаниями и успевают попробовать свои силы в нескольких научных направлениях, но ни в одном из них не оставляют глубокого оригинального следа. Другие же, избрав одну узкую область исследований, всю жизнь прилежно трудятся, но зачастую не могут сделать серьезного открытия из-за недостаточной широты взглядов.

Выдающемуся русскому ученому Герману Ивановичу Гессу удалось счастливо избежать обеих крайностей, подстерегающих исследователя на его трудном пути.

Гесс отличался разносторонними научными интересами и в то же время одержимо верил в будущее термохимии — новой, не привлекающей всеобщего внимания области науки. Он посвятил изучению тепловых эффектов химических реакций все силы своего таланта — открыл основной закон термохимии. И сейчас, с расстояния почти в 170 лет, его успех представляется естественным и логичным!

После окончания в 1828 году университета в Дерпте (ныне город Тарту в Эстонии) Гесс получил степень доктора медицины и был откомандирован в Иркутск, где сочетал работу врача, специалиста по глазным болезням, с участием в экспедиции, собиравшей минералы довольно далеко от места его основной работы — на склонах Уральских гор.

Еще студентом Гесс ездил на стажировку к известному химику Йенсу Берцелиусу в Стокгольм и там закончил начатый им в университетской лаборатории анализ химического состава обсидиана, минерала вулканического происхождения. Любовь к химии уже тогда зародилась в молодом исследователе.

Научные статьи, которые одаренный ученый посылал в ведущие столичные журналы, привлекли внимание известных специалистов.

Гесс был приглашен в Петербург и в 1830 году избран в Академию наук. Оборудовал химическую лабораторию и всю свою жизнь (до кончины в





1850 году) вел напряженную научную работу, прерываемую лишь лекциями в различных петербургских учебных заведениях.

Приступая к термохимическим исследованиям, Гесс изучил экспериментальные и теоретические работы, выполненные другими учеными. Среди уже известных выделялся закон, сформулированный Лавуазье: теплота разложения веществ равна теплоте их образования. Этот закон позволял судить о прочности химических связей внутри отдельных соединений.

Химики ввели такое понятие, как теплота сгорания — количество теплоты, выделяемой при полном сгорании вещества, рассчитанное на единицу массы или объема этого вещества.

Если вещество состоит из атомов углерода и водорода, то при полном сгорании образуется вода и углекислый газ; если вещество включает атомы, например, азота и серы, то при сгорании происходит их окисление и образование простых конечных продуктов.

Измеряя теплоту сгорания органических веществ, состоящих из этих и других атомов, можно сравнить их химическую прочность в одинаковых условиях.

Для измерения теплот сгорания ученые XIX века использовали стальной, герметически закрывающийся сосуд — калориметрическую бомбу. Внутри бомбы помещалось известное количество вещества под повышенным давлением кислорода. Через проволоку, проходящую внутри бомбы, пропускали электрический ток и поджигали вещество. Сгорание происходило мгновенно, ведь в стальном сосуде давление кислорода составляло 15–20 атм! В этот момент бомбу погружали в калориметр с водой и измеряли количество выделяющегося тепла.

Но Гесса интересовали тепловые эффекты химических реакций, для которых невозможно провести калориметрические измерения.

Как подступиться к решению столь необычной задачи?

Проблема осложнялась дополнительным выделением или поглощением тепла в результате таких процессов, как испарение с поверхности жидкости, плавление твердого тела, конденсация паров, затвердевание растворов.

Тепловые явления, сопровождающие химические реакции, тоже достаточно многообразны. Реакции можно разделить на два больших класса: эндотермические, идущие с поглощением тепла, и экзотермические — при их протекании тепло выделяется. В названии этих видов реакций использованы греческие слова: «эндо», означающее «внутри», и «экзо», которое переводится как «вне».

Очень легко определить характер химического процесса, включающего в себя всего одну стадию. А если химическая реакция состоит из нескольких последовательных реакций и каждая из них имеет свой собственный индивидуальный «тепловой портрет»? При чем для осуществления одних промежуточных реакций необходим подвод тепла, а для других выделяемое тепло лучше как можно быстрее удалять!

Именно в таких трудных случаях на помощь химикам приходит основной закон термохимии — закон постоянства сумм тепла при химических реакциях, открытый Гессом в 1840 году и позволяющий вычислить теплоту образования любого вещества по теплотам образования других веществ, измеренным экспериментально.

Приведем этот закон, пользуясь словами автора: «...я установил, что каким бы путем ни совершалось соединение, — имело ли оно место непосредственно или происходило косвенным путем в несколько приемов, — количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно».

Тепловой эффект необходимо относить к одному молу вещества, а теплоты образования и сгорания должны определяться при стандартных условиях: нормальном атмосферном давлении и температуре 25°C.

Оказалось, что термохимические реакции можно складывать и вычитать так же, как алгебраические уравнения!

Чаще всего используют два следствия закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ или сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Для большинства химических веществ теплоты сгорания или образования известны сейчас достаточно точно из экспериментов в многочисленных термохимических лабораториях и их значения помещены в справочниках. Химики теперь могут заранее, не приступая к опытам, определить тепловой эффект реакции получения нового вещества при произвольном количестве промежуточных стадий, пользуясь основным законом термохимии, носящим имя Гесса.

В 1841 году в одной из своих статей Герман Иванович писал, что в науке существуют работы первооткрывателей и трудоемкие исследования тех, кто лишь развивает и углубляет уже известные взгляды. Скромно относя себя к ученым этой второй категории, Гесс отметил почтение, которое проявляют современники и к простым прилежным труженикам науки.

«Но не следует ошибаться, — продолжал Гесс свою мысль, — это чествование лишь диктуется вежливостью во время нашего присутствия, так как после нас нужно лишь пройти одному поколению мимо нашей могилы, чтобы предать эти претензии забвению. Приводят факты и забываются лица, их открывшие».

Эти предсказания Германа Ивановича, к счастью, оказались неверными. О его вкладе в науку помнили, помнят и будут помнить многие поколения ученых.

Изменчивый лик теплоты

Мы сейчас с легкостью говорим о тепловых явлениях или теплоте, почти не задумываясь о том, что же скрывается за этими понятиями. Но трудным и долгим был путь к ясному пониманию природы тепловых явлений...

Даже знаменитый Лавуазье, изгнавший из науки вымышленный флогистон и правильно объяснивший многие химические процессы, считал, что существует «невесомая тепловая материя!».

А прозорливый Джон Дальтон, еще на рубеже XVIII и XIX веков разглядевший взаимодействие атомов химических элементов за частотом весьма скудных и противоречивых экспериментальных данных о реакциях между газами, тоже считал, что каждый атом существует в «атмосфере» теплоты; он называл ее «упругим и крайне неуловимым флюидом, частицы которого отталкиваются друг от друга, но притягиваются всеми другими телами».

При трении поверхностей друг о друга происходит, как думали многие ученые первой половины XIX века, «стирание теплоты с их атомов».

Но верные взгляды медленно и неумолимо пробивались сквозь наслоения искусственных представлений...

Трудами Германа Ивановича Гесса, Сади Карно, Джеймса Джоуля, Роберта Майера, Германа Гельмгольца были установлены основные законы термохимии и термодинамики, теоретически и экспериментально доказано строгое выполнение закона сохранения энергии при процессах преобразования одной формы энергии в другую.

Многообразны лики энергии и соответствующей ей работы! Вскоре удалось обнаружить взаимопревращения тепловой, электрической и химической энергии.

Ученые, сумевшие разглядеть единую природу процессов, удивительно разнородных по внешним проявлениям, должны были обладать широчайшими познаниями в очень многих, зачастую весьма далеких друг от друга областях человеческого знания.

Таков был Герман Гельмгольц, которому в каждой из увлекавших его наук принадлежат крупные оригинальные идеи и открытия.

В 1891 году праздновалось семидесятилетие Германа Гельмгольца. В своей речи на юбилейном торжестве знаменитый немецкий ученый вспоминал... детство. Он сказал, что в первые семь лет жизни «обнаружился и некоторый недостаток в моем умственном складе: слабая память на вещи, не имеющие внутренней связи».

Желанию «...открывать причинную связь явлений, — отмечал Г. Гельмгольц, — и силе его обязан я тем, что не успокаивался на кажущемся решении задачи, пока еще чувствовал в ней темные пункты».

Физиолог и врач, физик и химик, преподаватель анатомии и руководитель физико-технического института — вот неполный перечень специальностей, которым посвятил себя Гельмгольц, и должностей, занимаемых им в течение долгой трудовой жизни.

В 1845—1847 годах Гельмгольц обнаружил теплообразование в мышцах живых существ, в 1850 году измерил скорость распространения возбуждения в нервах, в 1850—1854 годах изучил процесс мышечного сокращения, определил скрытый период рефлексов и одновременно изобрел удобное, закрепляемое на лбу у врача зеркало, с помощью которого удалось впервые разглядеть дно человеческого глаза. Зеркалом Гельмгольца до сих пор пользуются врачи-окулисты.

Гельмгольц обладал удивительным даром соединять в своих работах, казалось бы, несоединимые проблемы, объяснять самые трудные из них.

Он обосновал справедливость закона сохранения энергии в наиболее сложном случае — применительно к процессам, происходящим внутри живого организма, и при теплообмене тела с окружающей средой; рассмотрел обратимое преобразование электрической энергии в химическую в электрохимических аккумуляторах; доказал в 1882 году, что тепловыделение в ходе химических реакций тоже подчиняется законам термодинамики.

Гельмгольц впервые ввел в научную практику понятие о свободной и связанной энергиях, накапливаемых химической системой при преобразовании, например, тепловой или электрической энергии.

В наши дни мы отчетливо представляем себе, как расходуется тепло, благодаря которому происходит плавление твердого вещества: часть энергии затрачивается на разрушение привычных валентных связей внутри молекул, другая часть — на увеличение свободы передвижения молекул относительно друг друга.

Полезно вспомнить при этом, что во времена Гельмгольца существование атомов и молекул еще не было доказано и требовалось необыкновенное воображение, чтобы представить себе тонкие детали взаимодействия между еще не открытыми частицами.

Последний период творчества Гельмгольца совпал с приходом в науку целого ряда новых необычных понятий, отражавших более глубокое понимание учеными процессов, происходящих в природе.

Возникло представление об энтальпии тела или системы тел. Термин «энтальпия» произошел от греческого слова, обозначающего в переводе «нагреваю».

Изменение энтальпии равно количеству теплоты, которое сообщается телу или веществу или отводится от них при постоянном давлении.

Особенно ценным оказалось использование понятия об энтальпии для химии, ведь большинство реакций осуществляется в открытых сосудах и, следовательно, при неизменном (атмосферном) давлении. Постоянным сохраняется давление и при фазовых переходах, например, при парообразовании, плавлении, замерзании веществ.

Весьма плодотворным оказалось также понятие «энтропия», название которого произошло от греческого слова, переводимого как «поворот» или «превращение».

Энтропия позволяет оценить способность теплоты к превращениям в другие виды энергии, определить внутреннее состояние вещества, не заглядывая в его бездонные глубины.

Теплота принципиально отличается от других форм энергии, и только введение еще одной новой ее характеристики помогло раскрыть существо явлений, происходящих при преобразовании различных видов энергии друг в друга с участием теплоты.

В представлениях об энтропии столько непривычного! Об энтропии несомненно следует поговорить подробнее. И мы будем не первыми, кому захочется немного перевести дыхание, прежде чем обсуждать это сложное понятие...

Известный популяризатор науки и писатель-фантаст Азимов пишет в одной из своих книг: «Энтропия — одно из самых волнующих слов в науке. Оно слетает с языка, небрежно порхая и как бы между прочим, но, если попросить говорящего объяснить этот термин, он тотчас же начинает страдать косноязычием. Я тоже не исключение...»

Величина, не доступная чувствам

Представление об энтропии ввел в науку известный немецкий ученый XIX века Рудольф Клаузиус. В монографии «Механическая теория тепла», увидевшей свет в 1867 году, Р. Клаузиус последовательно развивает свои взгляды на основные закономерности превращений одних видов энергии в другие.

«Во всех случаях, когда из теплоты появляется работа, — пишет Клаузиус, — тратится пропорциональное полученной работе количество тепла, и наоборот, при затрате той же работы получается то же количество теплоты».

Но даже в самых идеальных условиях нельзя всю теплоту превратить в работу. Клаузиус четко разграничивает два адреса, по которым направляется теплота, подводимая к веществу: часть теплоты идет на совершение работы, связанной, как правило, с преодолением различных внешних сил, а другая часть превращается в... теплоту же, но более низкой температуры, теплоту меньшего энергосодержания.

Работу легко подсчитать или измерить, но как определить изменение внутренней энергии вещества? Как узнать, какое количество тепла тратится непроизводительно, исчезая и рассеиваясь в глубинах вещества, увеличивая беспорядочное движение молекул и атомов?

Клаузиус предложил провести вполне оправданную аналогию между теплотой и механическим движением.

Мы прикладываем к какому-нибудь телу или веществу механическую силу — например, увеличиваем давление на частицы газа. Газ сжимается, уменьшаясь в объеме. В ответ на механическое воздействие газ изменяет одну из своих характеристик: объем занимаемого им пространства.

Причина — давление, следствие — изменение объема...

Теперь заменим механическую силу на тепловую и начнем подогреть газ, причем не будем заставлять его совершать какую-либо работу. Роль давления будет выполнять температура.

Состояние газа теперь тоже должно стать другим, ведь движение молекул в нем будет более быстрым и хаотичным, и хотя бы одна из его характеристик обязана измениться!

Именно эту, ускользавшую от внимания ученых характеристику веществ, весьма важную для тепловых и химических процессов, и обнаружил впервые Клаузиус, предложив для нее название «энтропия».

Математически энтропия представляет собой отношение количества теплоты, полученной или отданной, к температуре процесса, происходящего под ее влиянием, и является мерой необратимого рассеяния энергии.

Причиной возникающих в газе изменений является температура, а следствием теплового воздействия — изменение энтропии газа.

Энтропия во всех самопроизвольно протекающих процессах всегда возрастает. Всегда, к сожалению, значительная часть подводимой энергии тратится на изменение внутренней энергии вещества, теряя свою ценность как источник работы. Чем больше прирост энтропии при переходе из одного состояния в другое, тем меньше работы производится за счет каждой единицы тепла в данном процессе, тем меньше его коэффициент полезного действия,

Чем беспорядочнее располагаются мельчайшие частицы, составляющие вещество, тем выше значение его энтропии. У аморфного тела энтропия больше, чем у кристалла, значительно возрастает энтропия и при плавлении твердых тел.

Появление на свет понятия энтропии позволило ученым наконец объяснить асимметрию во взаимопревращениях теплоты и механического движения.

Хорошо известен опыт, выполненный в начале XIX века знаменитым химиком Гэмфри Дэви: два куска льда вращаются, касаясь друг друга плотно прижатыми гладкими поверхностями, и на глазах у зрителей превращаются в жидкость без всякого подвода теплоты извне!

Работа до конца перешла в теплоту, изменившую состояние вещества. Но если бы мы собрали всю теплоту, которая выделилась при трении двух кусков льда, и попробовали превратить ее в работу, то мы бы при этом неизбежно и безвозвратно потеряли значительную часть теплоты.

Механическое движение — упорядоченная форма энергии, теплота — неупорядоченная. Порядок может перейти в беспорядок, но обратного превращения, происходящего самопроизвольно и полно, мы в природе никогда не наблюдаем... Именно эту особенность процессов, протекающих вокруг нас и внутри нас, и выражает энтропия, воплощающая в себе меру неупорядоченности состояния вещества.

«Энтропия представляется несколько таинственной, — писал крупнейший французский математик А. Пуанкаре, — и в том смысле, что величина эта не доступна ни одному из наших чувств...»

Но в науке уже наступала эпоха, когда ученые убеждались в реальном существовании явлений, для постижения которых недостаточно пяти человеческих чувств. Явлений, подвластных лишь безграничной и свободной человеческой мысли...

Все полнее и детальнее описывали ученые второй половины XIX века процессы внутри вещества, и все пестрее становилась мозаика представлений о событиях в микромире.

Мозаика из отдельных ярких и красочных пятен вскоре сложилась — нет, не в картину, а скорее в подробную, точную схему-карту, позволяющую найти самую верную и быструю дорогу к получению любого химического вещества.

Это произошло после глубоких исследований одного профессора-отшельника, печатавшего свои работы в почти неизвестном научному миру провинциальном журнале — «Труды Коннектикутской академии наук».

Пришел, увидел... истолковал

Журнал, который с удивлением сейчас рассматривают историки науки, издавался Йельским университетом в городе Нью-Хейвене, расположенном в американском штате Коннектикут.

В этом городе родился 1839 году, вырос, окончил университет, получил должность «профессора математики и физики без жалования» и трудился всю сознательную жизнь — до кончины в 1903 году — Джозайя Уиллард Гиббс.

На бронзовом барельефе Гиббса в его родном городе написано кратко: «Открыл и истолковал законы химического равновесия». И в этих словах — итог его напряженной, духовно и интеллектуально насыщенной жизни в науке.

Писатель и ученый Митчел Уилсон в биографическом очерке о Гиббсе спрашивает себя и читателя: «Как случилось, что Америка в годы царствования практицизма произвела на свет великого теоретика?» Вопрос, до сих пор остающийся без ответа...

Гиббс не сразу стал теоретиком, он отдал дань и инженерным увлечениям. Ему очень хотелось усовершенствовать конструкцию паровой турбины и... железнодорожного тормоза. Для этого имелись веские причины: паровые двигатели в век пара занимали умы большинства исследователей, а тормоза в вагонах (в каждом по очереди) включались кондукторами, которые перебегали для этого из вагона в вагон, и пассажиров этих вагонов было очень жаль: при таком способе торможения их встряхивало весьма основательно!

Работа над конструкцией турбины осталась незаконченной, а патент на новый железнодорожный тормоз, использующий для плавного торможения силу инерции поезда, увлеченный изобретатель получил 17 апреля 1866 года.

Превращение инженера-практика в разностороннего теоретика, одинаково свободно и глубоко проникшего в основные проблемы совре-

менной ему физики, математики и химии, произошло под влиянием стажировки в Европе.

В течение нескольких лет молодой американец прослушал в Париже, Берлине, Гейдельберге лекции многих выдающихся ученых и вернулся домой, в родной университет, чтобы окончательно посвятить себя наиболее трудным, нерешенным проблемам естествознания...

Одновременно с Гельмгольцем, но не зная его работы, Гиббс предложил анализировать отдельно обе составляющие общей энергии системы, состоящей из множества частиц, — свободную и связанную энергии.

Свободная энергия Гиббса, определяемая для равновесного процесса, протекающего при постоянных температуре и давлении, равна наибольшей полезной работе, которая может быть получена от системы тел или химических реагентов.

Понятие о свободной энергии, введенное в науку Гиббсом, оказалось значительно полезнее представления о свободной энергии, предложенного Гельмгольцем: свободная энергия Гельмгольца может быть использована в расчетах только в том случае, если объем системы, например образуемой при смешивании растворов каких-либо соединений, сохраняется постоянным в течение всего химического процесса.

Это требование очень редко соблюдается на практике. В то же время многие реакции осуществляют в открытых термостатах при неизменной температуре и постоянном давлении.

Гиббс вывел очень важное и удивительно простое уравнение, позволяющее заранее выяснить возможность осуществления химической реакции, предсказать ее направление и определить условия равновесия для систем, состоящих из большого числа соединений.

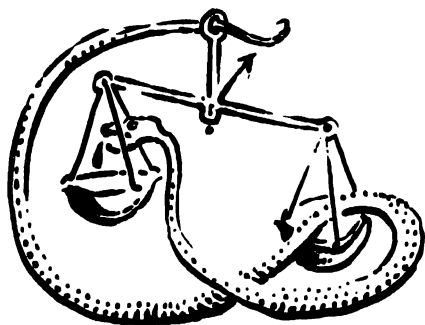
Уравнение Гиббса легко выразить словами: свободная энергия исходных веществ, участвующих в реакции, или продуктов реакции, определяется как разность между энтальпией и произведением температуры системы (выраженной в градусах абсолютной шкалы Кельвина) на ее энтропию.

Первое составляющее правой части этого уравнения — энтальпию — легко вычислить, используя основной закон термохимии, закон Гесса.

Второе составляющее — произведение температуры на энтропию — можно рассчитать практически для любого химического соединения и группы соединений, если известно число атомов в молекуле или количество групп атомов, на которые данные молекулы распадаются в ходе реакции.

Как величина свободной энергии системы, так и направление ее изменения — убыль или приращение — определяются конкуренцией двух факторов: энтальпийного и энтропийного. О стремлении системы к равновесию свидетельствует уменьшение ее энтальпии и рост энтропии.

Химик-экспериментатор может рассчитать для исходных веществ при заданной температуре энтальпию, энтропию и свободную энергию



Гиббса и определить эти же величины для возможных продуктов реакции.

Теперь на гамлетовский вопрос — быть или не быть намеченной химической реакции — легко получить однозначный ответ.

Если свободная энергия уменьшается при превращении исходных веществ в продукты реакции (побеждают факторы, ведущие систему к равновесию!), то данная реакция

может произойти самопроизвольно, причем тем охотнее, чем больше возможное изменение свободной энергии.

Когда расчеты показывают, что свободная энергия увеличивается при предполагаемом взаимодействии (энтальпийный фактор оказывается сильнее фактора энтропийного), такая реакция теоретически запрещена и осуществляться при данном давлении и температуре не будет.

Иногда реакция способна протекать в двух направлениях — прямом и обратном. В этих случаях уравнение, выведенное Гиббсом, позволяет установить состав веществ в области равновесия, когда встречные взаимодействия между исходными веществами и продуктами реакции уравнивают друг друга. В состоянии равновесия изменение свободной энергии равно нулю.

Десятилетиями длился напряженный спор ученых: почему одни вещества взаимодействуют между собой, а другие — нет, какова движущая сила химических реакций?

Разрешили этот сложный, запутанный вопрос Гельмгольц и Гиббс, придя к выводу: движущую силу реакции определяет убыль свободной энергии.

В понятии свободной энергии, предложенном обоими учеными, как в волшебном зеркале, отражаются последствия и отчетливо видны результаты борьбы двух начал, заложенных в химическом движении: стремление прийти к равновесию и одновременно — уйти от него.

Гиббс сделал значительный вклад не только в развитие химии, его труды оказали большое влияние на возникновение новых направлений в физике и математике, опубликованы его глубокие теоретические исследования, посвященные статистической механике и векторному анализу. В трудах Гиббса проявилась замечательно точная логика, тщательность в обработке результатов. В работах Гиббса до сих пор не обнаружено ни одной ошибки, все его идеи сохранились в современной науке.

Счастлива наука, которой этот несравненный ум посвятил себя!

Каким же образом идеи Гиббса становились известны не только потомкам, но и современникам? Неужели «Труды Коннектикутской академии наук» перепечатывались в других странах?

Однажды, в самом начале творческого пути, Гиббс составил список из пятисот семи имен наиболее известных ученых, живущих в двадцати государствах. И каждую из написанных им в течение жизни статей или книг Гиббс посылал тем ученым из своего списка, для кого его очередной труд мог быть полезен или интересен.

Очень просто и логично — с помощью неторопливо, но регулярно работавшей почты ученый-затворник приходил к своим коллегам, чтобы навсегда остаться в памяти благодарных потомков.

Наука управлять реакциями

Каждому школьнику, любящему рассматривать географические карты, мысленно путешествуя по далеким морям и странам, знакомо завораживающее звучание некоторых названий: пролив Лаперуза, Кордильерская гряда, Маргузорские озера, перевал Анзоб, фиорды Норвегии...

Очень похожее чувство я испытал, когда впервые прочитал в учебнике химии слова: принцип Ле Шателье. Вскоре раскрылось и содержание нового понятия, ведущего в глубь волшебной страны химических превращений...

Закономерности химического движения, выявленные Гессом, Гельмгольцем, Гиббсом, позволяют понять, насколько данная химическая реакция далека от равновесия, и определить, в каком направлении реакция пойдет, приближаясь к равновесию.

А если химику необходимо вывести систему из состояния равновесия? Как для этого следует изменить внешние условия?

Французский физикохимик Анри Ле Шателье в 1885 году вывел, а немецкий физик Фердинанд Браун в 1887 году обосновал общий закон смещения химического равновесия в зависимости от внешних факторов.

Современная формулировка принципа Ле Шателье — Брауна напоминает скорее мудрое философское изречение, чем химический закон: «Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в ней усиливается то направление процесса, течение которого ослабляет влияние этого воздействия: в результате положение равновесия смещается в этом же направлении».

Представим себе, что в сосуде, где происходит обратимая химическая реакция в газовой фазе — превращение одной молекулы тетраоксида азота в две молекулы диоксида азота — повышается давление. Как это повлияет на ход реакции?

К правильному ответу нас приведут несколько простых логических рассуждений.

Следуя принципу Ле Шателье — Брауна, химическая система обязана сжаться, уменьшиться в объеме в ответ на повышение давления, чтобы влияние давления не было таким сильным.

Обратимая реакция при росте давления газа в сосуде должна пой-

ти в направлении образования молекул тетраоксида диазота, что способствует сокращению числа молекул в газовой смеси.

И полученный нами ответ будет полностью соответствовать опытными данным!

А что происходит с обратимой химической реакцией, если к сосуду, где находятся вещества, подводится дополнительное количество тепла?

Если реакция экзотермическая, то согласно принципу Ле Шателье — Брауна, в сосуде усилится то направление химического процесса, которое приводит к поглощению тепла.

Вообразим, что в сосуде осуществляется реакция между газами: две молекулы триоксида серы превращаются в две молекулы сернистого ангидрида и одну молекулу кислорода. Эта реакция эндотермическая, происходит с поглощением большого количества тепла. Дополнительное тепло еще заметнее усилит в данном случае образование двух газов из одного.

Если же какая-либо реакция протекает с выделением тепла, то дополнительный нагрев сосуда, в котором она осуществляется, сместит равновесие в сторону образования большего количества исходных веществ и, чтобы увеличить выход конечного продукта, надо понизить температуру реагирующих веществ.

Принцип Ле Шателье — Брауна позволяет предсказать направление реакции, если равновесие нарушают не только переменной давления и температуры окружающей среды, но и изменением концентрации одного из реагирующих веществ. Сделать это очень легко — значительно проще, чем увеличить или уменьшить температуру и давление. Достаточно добавить одно из исходных веществ или удалить какой-либо из продуктов реакции.

Остается лишь спорить об определении: как назвать такой способ управления ходом реакции — внутренним или внешним? С одной стороны, вещества добавляются из внешней среды или выводятся в нее, с другой стороны, реакции этих веществ — сугубо внутреннее дело, происходящее в глубине химического сосуда...

О том, что концентрации исходных веществ и продуктов реакции (или, иначе, массы этих веществ в единице объема реагирующей смеси) определяют равновесие, исследователи узнали задолго до широкого применения принципа Ле Шателье.

Еще в 1867 году норвежские ученые К. Гульдберг и П. Вааге открыли основной закон химического равновесия — закон действия масс. В соответствии с этим законом положение равновесия в системе, где происходят химические события, определяется концентрацией веществ — участников этих событий.

Закон действия масс дает ясное объяснение давно замеченного экспериментаторами факта: в замкнутой системе никакая реакция не может пройти до конца. Молекулы образующихся продуктов непрерывно и беспорядочно сталкиваются. При этом происходит обратная реакция, приводящая к восстановлению в системе молекул исходных веществ.

В промышленности для проведения многих важных в практическом отношении процессов используют поэтому сосуды, емкости и аппараты, из которых в твердом или газообразном виде постоянно удаляются продукты реакции. Это позволяет полностью извлекать полезные вещества из взятых исходных продуктов и одновременно получать тепловую энергию.

Уголь сжигают в открытых топках, соли добывают выпариванием из морской воды в открытых бассейнах, домы работают при непрерывной продувке воздухом, синтез аммиака осуществляется при постоянном удалении самого аммиака из циркулирующей смеси веществ, нефть превращают в бензин в непрерывном проточном процессе...

В этих классических закономерностях, открытых химиками XIX века, уже таилась возможность периодического изменения направления реакций в одном и том же сосуде.

В 1951 году русский химик Б. П. Белоусов послал в научный журнал статью с описанием обнаруженной им автоколебательной реакции в водном растворе, содержащем лимонную и серную кислоты, бромат калия и сульфат церия. Раствор периодически менял окраску, становясь то желтым, то бесцветным. «Виновником» столь резких перемен цвета раствора был церий, способный изменять валентность. Церий появлялся в окисленной или в восстановленной форме — в зависимости от того, в каком направлении шла реакция.

Научный мир долго не хотел признавать существование удивительных химических «маятников». Только после появления в 1970 году в международном журнале «Природа» статьи другого русского ученого, А. М. Жаботинского, описавшего ряд новых автоколебательных процессов в растворах, необычные реакции получили права химического гражданства.

Сейчас реакции Белоусова — Жаботинского изучаются во многих лабораториях мира. Жизненно важные химические процессы в живых организмах тоже носят, как оказалось, автоколебательный характер...

О пользе неожиданных препятствий

Нет правил без исключений, и с размышлений над причинами, вызывающими отклонение в поведении веществ от предписанного им химическими законами, начинаются, как показывает история химии, ее новые направления. В этой неизменной особенности научного творчества нет ничего таинственного: исследуемые учеными явления и процессы многолики, противоречивы, сложны...

Известный историк науки профессор Б. Г. Кузнецов отмечал, что еще древние мыслители придерживались в своих рассуждениях разумного правила: «Если твое мнение отлично от моего, то это еще не значит, что ты заблуждаешься; может быть, ты подходишь к истине с другой стороны и видишь ее другую сторону».

Детальный расчет энтальпии и энтропии некоторых веществ показывает, что их взаимодействие разрешено теорией, свободная энергия

Гиббса будет при этом убывать, но... реакции на самом деле не происходит.

Многие металлы, такие, как хром, никель, цирконий, следуя строгим теоретическим выводам, должны были бы полностью окисляться кислородом воздуха, однако и сами металлы, и сплавы на их основе широко используются в промышленности и технике.

Кому из нас не знакомы долговечные хромированные и никелированные детали? Покрытые никелем и хромом бамперы автомобилей стойко сохраняют свой блеск, вопреки дождям и снегопадам, они сопротивляются окислению значительно упорнее, чем железо — коррозии, а цветные эмали — выгоранию под солнечными лучами...

Уголь и все углеводороды должны гореть на воздухе, но при обычной температуре этого не наблюдается. Уголь, как мы знаем, может спокойно храниться на воздухе много лет.

Химическое взаимодействие металлов и угля с воздухом будто бы заморожено, заторможено какими-то неведомыми препятствиями.

Ученые опытным путем подбирают условия, при которых удастся ускорить очень медленные реакции.

Перед известным химиком Николаем Дмитриевичем Зелинским возникла практическая задача — превратить возможно более простым способом соляровое масло в высококачественное автомобильное топливо, в бензин. Возникла по велению времени: шел 1918 год, первый послереволюционный год, в разгаре Гражданская война, и Центральные районы России были отрезаны от нефтяных промыслов Кавказа.

На складах в Нижнем Новгороде скопились огромные запасы нефтяных отходов в виде солярового масла и мазута.

Осенью 1918 года Н. Д. Зелинский провел эксперименты с соляровым маслом в маленькой мастерской в своей московской квартире. Ему удалось подобрать катализатор — хлорид аммония, который дробил крупные молекулы масла на более мелкие и позволял в конце процесса получить смесь соединений углерода с водородом, близкую по составу к бензину.

Через полгода крупное производство бензина из солярового масла по способу Зелинского уже действовало на заводе в Кусково под Москвой. Страна вовремя получила жизненно важный химический продукт.

Недаром Зелинский любил говорить: «Неосуществимых реакций нет, а если реакция не наступает, то еще не найден катализатор».

Сейчас химики могут воздействовать на ход химических реакций не только катализаторами, но и множеством других способов.

В 80-х годах XX века в Институте органической химии РАН в Москве было открыто новое явление: некоторые небольшие молекулы превращались в полимеры под действием высоких давлений и механических воздействий на смесь исходных веществ.

На химические реакции могут влиять магнитные поля. Ученые доказали, что большое значение для осуществления многих процессов имеют не только внешние магнитные поля, существующие вне сосу-

да, где происходит взаимодействие, но и поля внутренние, создаваемые ядрами атомов самих реагирующих частиц.

Какие тонкие эффекты и воздействия удастся вскрыть современным исследователям! И путь к этим вершинам научного творчества был начат выдающимися учеными XIX века, когда они впервые стали распутывать клубок превращений, происходящих в любой химической реакции.

Почему же все-таки одни, теоретически вполне возможные, реакции идут очень медленно, а другие происходят почти мгновенно?

В поисках объяснения непонятных, но точно установленных опытных фактов химии стали детально исследовать скорость различных реакций и сложные механизмы взаимодействия отдельных веществ между собой.

Оказалось, что большинство исходных веществ на пути к образованию конечных продуктов реакции претерпевает множество быстрых изменений, вступая в разнообразные промежуточные соединения. Химическая реакция, как правило, представляет собой процесс, протекающий в несколько последовательных и параллельных стадий.

Представим себе вполне реальное положение: одна из стадий этого многоступенчатого процесса — очень медленная и ею определяется ход реакции в целом.

Пластинка алюминия начинает окисляться на воздухе очень активно, но образуется тонкая плотная пленка оксида алюминия, не пропускающая к металлу кислород воздуха, и окисление прекращается почти полностью. Самая медленная стадия — перемещение атомов кислорода сквозь пленку оксида — определила ход всей реакции!

Вообразим другой случай: образование какого-либо из промежуточных соединений связано с повышением энергии Гиббса, такая стадия не проходит самопроизвольно, без вмешательства внешних факторов, и реакция в целом полностью тормозится, хотя, по законам химического равновесия, превращение исходных веществ в конечные вполне может произойти.

Для осуществления таких реакций надо искать «окольные» пути, обходящие стадию образования тех промежуточных продуктов, для которых необходимо увеличить свободную энергию Гиббса.

И подобных реакций существует достаточно много: нельзя, например, получить соединения бора и кремния с водородом прямым синтезом. Эти соединения появляются на свет косвенным путем — в ходе разложения веществ, содержащих необходимые химические элементы...

Возникла новая важная глава химической науки — химическая кинетика, учение о скоростях и механизмах протекания реакций. Ро-



дона начальниками этого направления в химии по праву считаются голландский химик Якоб Вант-Гофф и шведский физикохимик Сванте Аррениус.

Первобытный хаос нам не грозит!

В 1884 году вышла из печати одна из самых глубоких книг в истории химии — «Очерки по химической динамике» Вант-Гоффа. Ученый подводит в ней итог собственным исследованиям по изучению механизма различных реакций, высказывает мысли, значительно опережающие его время, теоретически доказывает представления, которые удастся экспериментально подтвердить только спустя сто лет.

Лишь предложенное им название «химическая динамика» уступило место другому термину того же самого научного содержания — «химическая кинетика».

Основной принцип кинетики Вант-Гофф формулирует следующими словами: «Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит это превращение».

Вант-Гофф считал, что превращения бывают трех типов: мономолекулярные, при которых одна молекула делится на две или изменения происходят внутри изолированной молекулы под влиянием соударения с другими молекулами; бимолекулярные, когда сталкиваются две молекулы; тримолекулярные — в них участвуют не менее трех молекул.

Одновременное взаимодействие четырех, пяти, шести молекул происходит чрезвычайно редко.

Предвосхищая открытия современных нам ученых, Вант-Гофф писал, что, как бы сложно ни шла реакция, сколько промежуточных стадий взаимодействия ни проходили бы вещества, каждая отдельная стадия идет путем моно-, би- или тримолекулярных взаимодействий.

Много внимания в книге Вант-Гоффа уделено разнообразным «возмущающим действиям», как их называет автор книги, искажающим нормальное течение реакций.

Он справедливо отмечал, что на течение реакции оказывает большое влияние структура и степень измельчения участвующих в ней веществ, их нагрев выделяющимся теплом, воздействие подводимых извне температуры и давления. Сказываются на скорости взаимодействия веществ и такие тонкие факторы, как геометрия и характер рельефа стенок сосуда, в котором происходят химические превращения.

Весьма наглядной иллюстрацией к положению Вант-Гоффа о влиянии состояния соединяемых веществ на ход реакции может служить процесс окисления алюминия.

При нагревании пластин алюминия никаких видимых изменений не происходит, лишь медленно растет на поверхности металла плотная и прозрачная пленка оксида алюминия.

Стоит же нам внести в пламя газовой горелки тонко измельченную алюминиевую пудру, как ее частички ярко вспыхивают!

Поверхность соприкосновения с кислородом воздуха у малых частиц алюминия в тысячи раз больше площади пластин алюминия, и процесс окисления ускоряется многократно. А мы не изменили ни химический состав веществ, ни температуру процесса...

Вант-Гофф установил также, что повышение температуры на каждые десять градусов увеличивает скорость большинства химических реакций, происходящих в однородной среде, не менее чем в два — четыре раза. «Температурное» правило Вант-Гоффа было полностью подтверждено опытами исследователей последующих поколений.

Его труды получили мировое признание еще при жизни ученого: в 1901 году ему была присуждена первая в истории науки Нобелевская премия по химии.

Известный ученому миру как автор теории электролитической диссоциации шведский физикохимик Сванте Аррениус внес весьма существенный вклад и в создание первых теорий химической кинетики.

Каковы бы ни были препятствия на пути осуществления определенной реакции, рассуждал Аррениус, их величину можно — независимо от природы веществ и тонкостей их отношения друг к другу — выразить в энергетических единицах. Молекулам исходных соединений почти всегда необходимо преодолеть некоторый потенциальный барьер для того, чтобы реакция началась и прошла до конца.

Если такого барьера не было бы, считал С. Аррениус, все вещества на свете давно бы соединились друг с другом, вернув наш мир к первобытному хаосу, к немногим простейшим молекулам...

И Аррениус предложил ввести в науку понятие энергии активации, представляющей собой величину того потенциального барьера, характерного для каждой реакции, на который как на волшебную гору должны «взобраться» молекулы, чтобы вступить в химические взаимодействия.

Это понятие оказалось для химии одним из самых плодотворных.

Аррениус вывел также уравнение, в соответствии с которым реакция происходит тем быстрее, чем меньше энергия активации и — в дружном согласии с правилом Вант-Гоффа — чем больше температура!

Мысль об энергии активации зародилась у Аррениуса, как считают историки науки, под влиянием его же собственных представлений о разделении молекул на катионы и анионы. Только заряженные частицы служат проводниками тока, и лишь активные частицы, обладающие избыточной кинетической энергией, считал Аррениус, могут начать химическую реакцию.

Но откуда молекулы получают необходимый избыток энергии, как используют его для образования новых веществ? На эти вопросы предстояло ответить последователям Вант-Гоффа и Аррениуса.

Для этого им было необходимо научиться распутывать, как проницательным сыщикам, малейшие детали, следы, шаги и шажки в цепочке сменяющих друг друга элементарных стадий реакций.

Прекрасный союз химии и физики

Без тончайших и точнейших методов анализа мельчайших примесей в веществе, без возможности уследить за быстрыми изменениями в составе и структуре химических соединений нельзя узнать о том, что происходит во время химических реакций, протекающих в простых стеклянных колбах.

Эти методы анализа в основном используют достижения физики, и интереснее всего для современного специалиста работать на стыке физики и химии, полезнее всего владеть богатствами обеих наук. А богатства накоплены неисчислимы...

В реакционную смесь вводится вещество, включающее какой-либо радиоактивный элемент. Датчики, установленные за пределами сосуда, где происходит реакция, фиксируют все перемещения радиоактивного элемента по испускаемому им излучению. В качестве таких добавок в химии наших дней широко используются радиоактивные изотопы углерода, кислорода, водорода, азота, фосфора, серы, имеющие сравнительно небольшой период полураспада. Радиоизотопный анализ, разработанный физиками для химиков, позволяет проследить за полнотой превращений одних молекул в другие при самых сложных реакциях.

В смеси исходных соединений можно растворить (или даже химически связать с некоторыми из них) частицы веществ, получивших название парамагнетиков.

Когда молекулы или атомы парамагнетиков помещаются во внешнее магнитное поле, крошечные собственные магнитики их неспаренных электронов ориентируются в одном из двух направлений — строго вдоль поля или навстречу ему, занимая при этом одно из двух возможных энергетических положений.

На электроны, выстроенные магнитным полем, направляется электромагнитное излучение — радиоволны сантиметрового диапазона. При точно фиксированных длинах волн, характерных для каждого парамагнитного вещества, наступает резонансное поглощение энергии радиоизлучения — частицы переходят из низкого энергетического состояния в более высокое.

По величине поглощенной при этом энергии можно судить о количестве частиц парамагнитного вещества в изучаемой смеси, определить направление и скорость движения интересующих исследователей неустойчивых «осколков» ковалентных молекул — радикалов в процессе осуществления быстрой химической реакции.

Это важное и полезное для науки явление — эффект электронного парамагнитного резонанса — было открыто в 1944 году известным ученым Е. К. Завойским, и его практическое применение с тех пор непрерывно возрастает.

Парамагнетиков в природе довольно много. Это — большинство щелочных металлов, алюминий и ванадий, кислород и оксид азота, химические соединения типа оксидов марганца и хлорида меди.

Резонансное поглощение радиоизлучения в магнитном поле особенно заметно у подвижных и активных химических частиц, имеющих один или несколько неспаренных электронов на внешних атомных или молекулярных орбиталях и получивших название свободных радикалов.

Такие частицы очень часто образуются в ходе промежуточных стадий химических превращений, причем иногда время их жизни исчисляется сотыми и тысячными долями секунды. Только благодаря эффекту электронного парамагнитного резонанса возникновение свободных радикалов из тайного стало явным...

Конечно, на практике попрежнему часто применяются и традиционные методы химического анализа. На разных стадиях процесса из смеси реагирующих веществ отбираются небольшие порции, которые исследуются с помощью стандартных индикаторов. При этом определяется водородный показатель среды, проводится сравнение с хорошо изученными в химии реакциями.

Химики не забывают слова Козьмы Пруtkова, сказанные еще в середине XIX века: «Пользуясь железными дорогами, сберегай и бричку; таков совет благоразумия».

Метод отбора проб, однако, пригоден лишь для сравнительно медленных реакций; к тому же механическое прикосновение к реагирующим веществам, как правило, влияет на их дальнейшее взаимодействие.

Исследование скорости и механизма химических реакций (без какого-либо вмешательства в них!) может быть выполнено деликатными и бесшумными оптическими методами.

Лучи ультрафиолетового, видимого или инфракрасного света пронизывают сосуд, где осуществляется реакция. Чувствительные фотоэлектрические или термоэлектрические приемники, установленные за сосудом, позволяют мгновенно узнать, как изменяется во время реакции способность веществ пропускать свет. Химики ведь давно заметили, что появление новых соединений очень часто может быть обнаружено по изменению окраски растворов...

Сейчас при проведении большинства синтезов химических продуктов в лаборатории или на заводе контролируют также электропроводность, теплопроводность, вязкость веществ, количество поглощаемой или выделяемой в ходе реакции теплоты.

Самые незаметные внешне химические изменения, едва уловимые начальные стадии процессов удается распознать, внимательно следя за переменами в физических свойствах смеси в ходе реакции.

Подъем на волшебную гору

Молекулы исходных веществ начинают приближаться друг к другу и не всегда могут войти в соприкосновение из-за неудобного взаимного расположения образующих их атомов или атомных групп.

Бензойная кислота, например, легко взаимодействует со спиртом. Если же в молекулу бензойной кислоты введены два атома фтора, хло-

ра или брома, то образуется новая молекулярная конструкция, где атомы галогенов выполняют роль выставленных вперед заграждений, мешающих молекулам спирта подходить к тем группам атомов, с которыми они ранее так просто и быстро соединялись. Реакция замедляется во много раз...

Как преодолеть эти неожиданные внутренние препятствия на пути осуществления химических реакций?

Здесь оказались полезными два способа — создание промежуточных соединений, получивших название активированных комплексов, и увеличение числа быстрых активных молекул.

При образовании промежуточного соединения химические реакции требуют меньших энергетических затрат и атомам облегчен переход от старых молекул-владельцев к новым.

Скорость же движения активных молекул, способных вступить в реакцию с другими молекулами, намного превышает среднюю скорость молекул данного вещества. А ведь только эти молекулы обладают достаточной энергией, только они преодолевают потенциальный барьер на пути к химическому взаимодействию и могут взобраться на волшебную гору!

Химическая кинетика обогащалась новыми представлениями и опытными данными. Перед исследователями открывались широкие возможности управлять ходом реакций, воздействовать на их направление и скорость.

Еще в XVII веке философ Спиноза написал: «Действительно, как свет обнаруживает и самого себя, и окружающую тьму, так и истина есть мерило и самой себя, и лжи». Эти слова в полной мере относятся и к химическим истинам...

Многие реакции с участием нейтральных молекул трудно осуществить, но если в ту же реакцию вступают предварительно ионизированные или возбужденные молекулы, то они легко преодолевают самые высокие горы на пути к взаимодействию.

Может быть, при промышленном производстве различных химических веществ разумнее и экономически выгоднее затратить энергию на возбуждение молекул светом, пучком свободных электронов или электрическими разрядами, чем не получить многие тонны и килограммы ценных продуктов из-за того, что реакция не прошла до конца.

Конечно, такой путь показался ученым очень заманчивым, но весьма странно повели себя сначала эти возбужденные молекулы...

Да будет свет!

Исследование свойств возбужденных молекул привело к открытию нового типа химических взаимодействий — цепных реакций.

За разработку теории цепных реакций академик Николай Николаевич Семенов и его английский коллега Сирил Хиншелвуд были удостоены в 1956 году Нобелевской премии по химии. Хороший пример

для тех, кто считает, что ученым сейчас все известно и на карте современной науки уже нет белых пятен...

Опыты по ускорению химических реакций путем воздействия на молекулы исходных веществ светом различного спектрального состава были начаты учеными еще в начале XX века. Особенно активно изучал такие фотохимические реакции немецкий химик Макс Боденштейн, который обратил внимание на то, что обычно один квант (или фотон) света позволяет только одной молекуле стать активной. Такая молекула способна осуществить одну химическую реакцию. Квантовый выход реакции в этом случае принято считать равным единице.

Из-за различных энергетических потерь, имеющихсся на пути взаимодействия света с одной молекулой, а этой возбужденной молекулы — с другой молекулой исходного вещества, квантовый выход реакции становится существенно ниже единицы.

Итак, считалось: квантовый выход — безразмерная величина, определяющая ход фотохимических реакций, всегда равен или меньше единицы. И вдруг...

Изучая квантовый выход реакции образования хлористого водорода из газообразных хлора и водорода, Боденштейн неожиданно обнаружил, что квантовый выход в этом случае достигал 100 000 и даже более, иначе говоря, поглощение одного кванта приводило к сотням тысяч реакций, дающих сотни тысяч молекул хлористого водорода. Из этого открытия следовало, что, после того как возбужденная светом молекула хлора прореагировала с молекулой водорода, возникла длинная цепь превращений, идущих уже без участия света. Отсюда впервые появился термин «цепная реакция». Но как это может быть? Правильный ответ на этот вопрос в 1918 году дал немецкий физико-химик Вальтер Нернст.

Он предположил, что энергия кванта света должна быть равна или превышать энергию распада какой-либо молекулы на атомы, тогда свет способен образовать из одной спокойной молекулы два или несколько активных, подвижных атома. Нернст пришел к выводу, что в опытах Боденштейна удачно совпали энергия света и энергия распада молекул хлора. Энергия света была потрачена не на возбуждение молекул хлора, как думал Боденштейн, а на их распад на два свободных атома хлора, которые обладают исключительной способностью к химическому взаимодействию с другими молекулами.

Один из атомов хлора тут же реагировал с молекулой водорода, образуя молекулу хлористого водорода. Другой активный атом молекулы водорода освобождался и, в свою очередь, заставлял молекулу хлора отдать один атом для создания еще одной молекулы хлористого водорода, а другой атом хлора оставить свободным.

Реакции, открытые Боденштейном и правильно объясненные Нернстом, впоследствии получили название неразветвленных цепных реакций.

Квант света играл в них роль спускового курка или запала. После его попадания в смесь исходных веществ возникала цепочка простых

реакций, быстро следовавших друг за другом, несмотря на очень небольшое число активных центров — свободных радикалов, возникших в самом начале такого цепного каскада превращений.

Ученые вскоре определили, что энергия активации для цепных реакций составляет очень маленькую величину — всего 2—3 килокалории на моль вещества, в то время как обычные химические реакции имеют энергию активации в десятки раз большую: 30—60 килокалорий на каждый моль.

Группа молодых химиков и физиков под руководством Семенова увлеченно изучала в начале двадцатых годов прошлого века удивительные цепные реакции окисления фосфора и серы в кислороде. Эти реакции обычно приводили к горению и свечению образовавшихся продуктов.

Внимательные исследователи обнаружили, что чувствительные к внешним воздействиям реакции легко прервать весьма необычным способом: уменьшив давление в реакционном сосуде или просто изменив конфигурацию сосуда.

Научная публикация молодых ученых об этих «странностях» цепных реакций привлекла внимание Боденштейна. Он откликнулся на их сообщение короткой гневной заметкой, смысл которой может быть выражен несколькими отрицательными словами: нет, нет, никогда, в описанных исследованиях допущены ошибки, результаты опытов неверны!

Ветвистое дерево цепных реакций

Ученые вновь и вновь повторяли эксперименты, видоизменяя и проверяя свою методику. Они доказали, что на стенках реакционного сосуда могут рекомбинировать, соединяться два активных атома или радикала фосфора и кислорода, и тогда цепь превращений прерывается — в смеси вновь возникают «неторопливые» нейтральные молекулы.

Но как развивается реакция внутри сосуда, почему она так чувствительна к давлению?

«И вот здесь нас, — пишет Семенов в своих воспоминаниях, — осенила догадка. А что, если наряду с неразветвленными цепями Боденштейна имеются и разветвленные цепи?»

В науку пришло качественно новое понятие о разветвленных цепных реакциях. Концентрация свободных радикалов увеличивается в ходе разветвленных реакций подобно снежной лавине в горах. Схема таких реакций напоминает ветвистое дерево, где на каждом отростке вырастают несколько новых, совсем юных.

Разветвленные цепные реакции протекают очень бурно, обычно сопровождаются горением и свечением, но столь же мгновенно они и... прекращаются.

Стоит только начальному количеству активных центров уменьшить-ся до некоторой малой величины, и реакция гаснет. При низком дав-

лении исходных веществ не может образоваться достаточно активных свободных атомов и радикалов, чтобы началась разветвленная цепная реакция.

Теоретические представления Семенова необходимо было подтвердить контрольными опытами: ввести в смесь веществ минимально возможное число активных центров и получить разветвленную цепную реакцию.

Кислород по соединительной трубке попадал в сосуд, где должна была осуществляться реакция, и в этот момент Семенов пропускал через него слабый импульс электрического тока. Расщепление молекул кислорода на активные атомы под влиянием столь небольшого электрического воздействия — чрезвычайно редкое событие.

Но ученый верил, что и самое малое количество активных центров сможет вызывать бурное развитие ожидаемой реакции, которую будет легко зарегистрировать по мгновенно возникающей в сосуде вспышке света.

«Помню тот трепет, — делится своими воспоминаниями Семенов, — с каким я впервые протягивал руку к щитку с рубильником. Я долго не решался начать опыт. Мне казалось, что в эту минуту решится судьба всей теории».

Убежденность ученого в правоте своих научных взглядов была вознаграждена — он увидел желанную вспышку света в реакционном сосуде!

Разветвленные цепные реакции начинают углубленно изучаться во многих странах мира. С помощью новой теории удастся детально объяснить сложные явления, происходящие при горении и взрывах. Оказалось, что реакции, важные для химической промышленности, можно в сотни и тысячи раз ускорить, добавляя к реакционным смесям химические соединения, легко распадающиеся на активные центры — свободные радикалы.

Открытие цепных химических реакций показывает, что в любой области химии, даже самой устоявшейся и традиционной, есть простор для научного поиска, если исследователь внимателен, любознателен и... готов к неожиданностям.

«Не бойтесь войти в противоречия с существующими представлениями, — говорил Семенов, обращаясь к молодежи, — лишь бы ваши идеи в точности соответствовали опыту, этому вернейшему компасу истины!»

Чудеса мнимые и настоящие

Химические превращения всегда поражали воображение людей.

В Средние века даже казалось, что алхимики смогут в конце концов создать в пробирке... живое существо или получить волшебный препарат, именуемый философским камнем, который способен превратить обыкновенные вещества в драгоценные металлы.

Вере людей Средневековья во всемогущество науки способствовали

не ее реальные достижения, а скорее таинственный язык, применявшийся жрецами алхимии.

«Чтобы приготовить эликсир мудрецов, или философский камень, — говорится в сочинении одного из алхимиков XV века, — возьми, сын мой, философской ртути и накаливай, пока она не превратится в зеленого льва. После этого прокаливай сильнее, и она превратится в красного льва».

В этом отрывке автор рассказывает о весьма простом химическом процессе — окислении свинца с образованием оксида свинца («зеленого льва»), который при дальнейшем прокаливании превращается в свинцовый сурик («красного льва»).

Чудеса, к сожалению, оказались мнимыми. Но четыре века спустя — в начале XIX века — уже не алхимики, а истинные ученые-химики обнаружили явление, похожее на настоящее чудо.

При добавлении некоторых веществ в исходную смесь скорость реакции увеличивалась в десятки и сотни раз, а сами удивительные вещества-ускорители оставались без изменения! Они не менялись по форме, цвету и объему, их масса полностью сохранялась, будто происходившая в реакционном сосуде буря не имела к ним ни малейшего отношения...

Обнаруженное явление получило название «катализ», от греческого слова, означающего в переводе «сокращение». Сокращение длинного пути, проходимого медленными химическими реакциями.

Одним из первых исследователей катализа был Герман Иванович Гесс, открывший, как мы знаем, основной закон термодинамики.

В 1831 году Гесс опубликовал статью, содержание которой достаточно полно отражено в ее названии: «О свойстве весьма мелко раздробленной платины способствовать соединению кислорода с водородом и о плотности платины».

Платина с тех пор применяется химиками в наиболее ответственных случаях, являясь катализатором дорогим, но часто незаменимым.

Катализаторы, более дешевые, чем платина, очень широко используются в химической промышленности.

Например, соединения алюминия, кремния и кислорода, называемые алюмосиликатами, применяются в качестве катализаторов в ходе крекинга — очень важной операции разложения длинных органических молекул углеводородов, содержащихся в нефти, на более короткие и простые. Из нефти при этом удается получить такие полезные вещества, как бензин и керосин. Катализаторы позволяют уменьшить температуру и давление в процессе крекинга, ускорить его, улучшить качество получаемых конечных продуктов.

Твердые искусственные жиры, в частности маргарин, получают путем обработки растительных масел водородом в присутствии никелевых катализаторов.

Прекрасный послужной список полезных деяний катализаторов за последние десятилетия занял бы десятки страниц, если бы мы решились привести его целиком.

Как же удастся катализаторам столь явно и удачно вмешиваться в течение химических процессов?

Ученые XX века детально разобрались в свойствах катализаторов. Выяснилось, что катализаторы уменьшают энергию активации многих реакций, будто срезают вершущку горы, на которую должны взобраться молекулы перед началом химического взаимодействия.

Но почему катализаторы при этом не расходуются?

Катализаторы образуют с исходным веществом промежуточные, временные, быстро возникающие и исчезающие соединения, облегчая веществам мучительный процесс разрыва старых химических связей и образования новых.

Многие катализаторы представляют собой твердые тела со множеством пор и рельефной поверхностью. В извилинах рельефа катализаторов, в его пещерах-порах исходные вещества встречают друг друга, ненадолго соединяются с поверхностными атомами и молекулами катализатора, образуют новые химические связи между атомами своих молекул и отрываются от поверхности в совершенно неизменном виде.

Конечно, катализатор должен обладать способностью удерживать химические вещества, вступающие в реакцию, но... не очень надолго, иначе на поверхности катализатора образуются не промежуточные, а прочные и стабильные соединения исходных материалов с самим катализатором.

Такой оборот событий приведет к торможению реакции, а не к ее ускорению. И химики подбирают для каждой реакции свой особенный катализатор.

При добавлении катализаторов в реакционную смесь число элементарных актов реакций намного увеличивается, но в целом энергетические затраты реагирующих молекул заметно уменьшаются, преодолеваемый энергетический потенциальный барьер становится ниже.

Явления, происходящие при катализе, подтверждают старую мысль о том, что не всегда наикратчайший путь вернее всего приводит к цели...

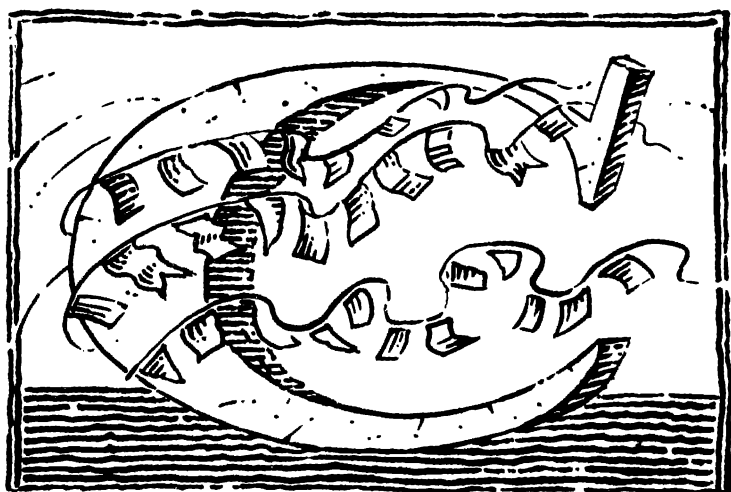
Когда снижение энергии активации химической реакции составляет всего одну килокалорию на каждый моль, скорость реакции возрастает в 10—20 раз, если же энергия активации упадет на 5—6 килокалорий, то скорость реакции увеличится в десятки тысяч раз! А именно это и удастся сделать удивительным веществам-катализаторам.

Как здесь не вспомнить проникновенные строки поэта Ф. И. Тютчева:

Чему бы жизнь нас ни учила,
А сердце верит в чудеса...

И чудеса иногда сбываются, превращаясь из сказочных в настоящие, существующие рядом с нами.

НЕОБЪЯТНАЯ СТРАНА ПОЛИМЕРОВ



Органическая химия в настоящее время способна довести человека до сумасшествия. Она производит на него впечатление первобытного леса, полного самых удивительных животных, ужасающей безграничной чащи, из которой нет выхода и в которую нельзя войти без страха.

Ф. Велер

Эмоциональные слова, стоящие в эпиграфе, принадлежат немецкому химику, исторический эксперимент которого, выполненный в 1828 году, положил начало последовательному научному изучению и синтезу органических соединений.

Фридрих Велер получил цианат аммония в результате химической реакции цианида калия с сульфатом аммония, нагрел его и неожиданно для себя увидел, как из неорганического соединения образовались кристаллы мочевины — вещества бесспорно органического происхождения, продукта переработки пищи живыми существами. Под влиянием температуры произошла перегруппировка атомов в молекуле цианата аммония и возникло совершенно другое по структуре и свойствам химическое соединение.

Этот опыт, не требовавший ни дорогой аппаратуры, ни сложных реактивов, разрушил предрассудки, веками существовавшие в науке.

До опыта Велера химики безоговорочно верили, что создание химических веществ внутри человеческого организма происходит с непрерывным участием таинственной «жизненной силы» и без нее получить такие вещества невозможно.

Двадцать семь миллионов свидетелей

Вдохновленные примером Велера, химики стали пытаться изготовить сложные органические соединения в лаборатории, и им все чаще сопутствовал успех.

Но были и скептики, и одним из них оказался... учитель Велера, шведский химик Берцелиус.

«Нельзя питать надежду, — писал Берцелиус, — на то, что когда-либо мы сумеем искусственно производить органические вещества».

Как странно сейчас читать эти слова!

В наши дни не только подробно изучен химический состав и структура веществ, из которых состоят клетки живых организмов и растений, исследованы сложные соединения, образующиеся внутри нашего организма в процессе дыхания и усвоения пищи, но и получены в лаборатории многие из них.

Почему же так недоверчиво вглядывались в будущее органической химии ее родоначальники?

На их глазах появлялось все большее число химических соединений, выделенных из растений и животных, и, быть может, ученым казалось невозможным установить состав сложных молекул с помощью тех несовершенных методов анализа, которые были в распоряжении химиков в первой половине XIX века.

Но вполне вероятно, что смущало их и отсутствие стройной обобщенной теории, позволявшей объяснить и предсказать свойства новых соединений.

А. М. Бутлеров, автор теории химического строения веществ, был гораздо более оптимистичен. «Можно ручаться за возможность синтетического получения каждого органического вещества», — писал он в 1864 году.

Химикам становится ясно, что объединяет органические молекулы отнюдь не их происхождение, и отличием органических соединений от неорганических является совсем не место постоянного жительства или работы.

Во всех сложных органических молекулах обязательно присутствует углерод!

Именно этот химический элемент, находящийся в середине таблицы Менделеева в четвертой группе, обладает уникальной способностью образовывать прочные и длинные цепочки и кольца углеродных атомов, к которым в разнообразных сочетаниях могут быть присоединены атомы других элементов, чаще всего водорода, азота, серы.

Органическая химия — это химия углерода.

И если при создании небольших молекул обычных, уже привычных нам химических соединений — солей, кислот, оснований — углерод ничем не отличается от многих других элементов Периодической системы, то в создании молекул-гигантов ему нет равных.

Необыкновенно длинным оказывается список соединений углерода, по-прежнему называемых по устоявшейся традиции органическими соединениями.

Более двадцати семи миллионов самостоятельных органических соединений изучены и получены химиками к настоящему времени. И каждое из них служит еще одним безмолвным свидетелем того, что через «безграничную чашу» органической химии проложены теперь хорошо освещенные пути-дороги, и современные химики «погружаются» в эту область химии без всякого страха.

Укажем для сравнения, что неорганических соединений, образованных всеми другими элементами Периодической таблицы, кроме углерода, известно сейчас приблизительно семьсот тысяч.

И углерод при этом далеко не самый распространенный элемент в природе: из общего числа атомов земной коры на его долю приходится всего 0,14%.

Многие органические соединения — природные и полученные искусственно — вещества с высокой молекулярной массой, ведь их огромные молекулы содержат часто десятки и сотни тысяч атомов.

Среди этих высокомолекулярных соединений лучше всего известны полимеры, чьи гигантские молекулы построены из множества повторяющихся звеньев, одинаковых или разных по химическому составу.

К природным полимерам относятся крахмал, целлюлоза, белки, смолы, каучуки, образующие материалы, с древних времен используемые человеком: древесину, мех, кожу, шерсть, воск, хлопок, шелк, масла, бумагу, пергамент.

Среди полученных химиками синтетических полимеров — пластмассы, резины, лаки, красители, лекарства, искусственные волокна.

Столь часто применяемые в современной науке и нашей повседневной жизни слова «полимеры» и «органическая химия» впервые предложил использовать И. Берцелиус, не веривший, что ученые когда-либо смогут успешно соперничать с природой в получении сложных органических молекул. Он первым в 1833 году заметил, что существуют соединения, имеющие одинаковый химический состав, но разную молекулярную массу, и назвал обнаруженное им явление «полимерия».

И вполне возможно, что оказанное «королем химиков», так называли Берцелиуса его коллеги в первой половине XIX века, противодействие крушению теории «жизненной силы» лишь ускорило приход в науку верных представлений о химии углерода, важнейших строительных элементов, которыми пользуется природа на планете Земля для создания полимеров.

Твори, выдумывай, пробуй!

Почему же так случилось, что именно из углерода природа стала строить молекулы жизни, а в качестве универсального растворителя выбрала воду?

У природы, вероятно, был на Земле ранний период проб и ошибок. Вполне возможно, что те органические соединения углерода, которые известны сегодня, победили структуры из других химических элементов в ходе отчаянной борьбы, длительного естественного отбора на молекулярном уровне.

Этому весьма способствовали химические достоинства углерода: сравнительно маленькие размеры атомов, на внешних оболочках которых находятся четыре готовые к взаимодействиям валентные электроны. Атомный радиус углерода составляет всего 0,077 нанометра. Отметим для сравнения, что у небольшого и очень активного атома натрия радиус в два с половиной раза больше.

В органических молекулах атомы углерода связаны друг с другом двумя, четырьмя или шестью электронами и образуют между собой одинарные, двойные или тройные связи, но у них всегда остается возможность присоединить атомы других элементов.

Валентные электроны, оставшиеся неспаренными, охотно привлекают к себе крохотные атомы водорода (атомный радиус 0,034 нанометра!) и с удовольствием соединяются и с более крупными атомами и целыми их группами, радикалами, осколками других молекул.

Образуются длинные гирлянды: углеродно-водородные цепочки, обрамленные небольшими органическими радикалами, состоящими, как правило, из кислорода, водорода, углерода, азота, к которым иногда присоединяются атомы серы, фосфора, изредка металлов. Будто ветви новогодней елки, усыпанные разноцветными блестками и огнями...

Ветви легко переплетаются и сцепляются друг с другом. Расположенные на конце цепочек, атомы углерода, водорода, кислорода реагируют между собой, иногда выделяя при этом воду. Образуется большая полимерная молекула из сотен и тысяч цепочек, неразличимых по химической структуре.

Цепочки аминокислот, например, содержат на одном конце аминогруппу, состоящую из атома азота и двух атомов водорода, а на другом конце — карбоксильную группу. В нее входит конечный в короткой цепочке атом углерода с тремя связями: две направлены к атому кислорода, одна — к гидроксидной группе, образованной атомами кислорода и водорода.

Встречаются две аминокислотные цепочки, причем аминогруппа одной из них направлена навстречу карбоксильной группе другой. Выделяется молекула воды, возникает связь углерода с азотом, называе-



мая пептидной. Таких связей возникает множество. Рождаются молекулы белков, или полипептидов.

Скрестились пути нескольких сравнительно небольших и простых молекул аминокислот, и образовался важнейший для жизни полимер белок. Произошли, как сказал поэт, «судьбы скрещенья».

«Ни в одном из элементов... — писал Д. И. Менделеев, — способности к усложнению не развито в такой степени, как в углероде... Ни одна пара элементов не дает столь много соединений, как углерод с водородом».

Кремний, сосед углерода по Периодической таблице и похожий на него по свойствам, тоже способен образовывать полимерные цепи. Но размеры атома кремния значительно больше — его атомный радиус равен 0,117 нанометра, и он гораздо менее склонен к различным реакциям при невысоких температурах и давлениях, чем углерод.

Атомы кремния предпочитают соединяться при посредничестве химически активных атомов кислорода. Кислород столь же непремный участник кремниевых полимерных цепочек, как водород — углеродных.

Между их поведением, правда, существует значительное различие: кислород перемежается с кремнием в основной цепи длинных молекул, а водород, как правило, располагается в боковых ответвлениях углеродных цепочек.

Углеродные цепи достаточно гибки даже при непосредственном контакте атомов углерода, в то время как только участие небольших атомов кислорода с радиусом, составляющим всего 0,066 нанометра, позволяет молекулам на основе кремния приобрести необходимое для полимеров сочетание прочности и эластичности.

Естественно, что основным структурным элементом полимерных молекул в растениях и живых организмах является углерод, а не кремний.

В последнее время, правда, появились убедительные данные о заметной роли, которую играет кремний в организме живых существ.

Соединения, содержащие кремний, входят в состав соединительной ткани в теле человека, позволяя ей выполнять свою питательную, опорную, защитную, заживляющую функцию. Кремния в этой ткани содержится всего одна сотая процента, но без него она вообще не могла бы существовать.

И тем не менее кремний лишь помогает углероду в строительстве клеток и тканей живых организмов.

Из огромного количества атомов, составляющих тела млекопитающих, половина — атомы углерода и только один атом из каждых десяти тысяч принадлежит кремнию.

Когда мы начинаем столь же пристально вглядываться в неживую природу, обнаруживается совершенно другая картина. В верхних осадочных слоях содержание кремния в виде глин, кварца и других соединений составляет почти 30% состава земной коры.

После кислорода кремний является вторым по распространенности химическим элементом на нашей Земле.

Углерод же занимает в списке основных составляющих земной тверди скромное одиннадцатое место, позади многих других химических элементов.

Каждому — свое: углероду — живая природа, кремнию — неживая.

Именно потому, что плиты материков и исполинские горные хребты созданы природой из диоксида кремния, такого прочного и стойкого к ветрам, непогоде, бурям, дождям, переменам и перепадам атмосферного давления и температуры, Земля кажется нам столь незыблемой, а землетрясения и извержения вулканов стали редкими, уникальными событиями, а не ежедневными, почти сиюминутными бедами.

Если бы для создания живых существ был использован природой не углерод, мы были бы очень непохожи на самих себя...

Не счесть алмазов в каменных пещерах...

Происходящий в природе круговорот углерода, сопровождаемый постоянным обменом кислорода на углекислый газ между животными и растениями, напоминает обратимую химическую реакцию гигантских размеров.

Равновесие этой реакции, правда, постоянно нарушается, причем весьма характерным для химии образом — из-за выпадения в осадок части конечных продуктов.

При мощных сдвигах земной коры, достаточно частых в долгой истории нашей планеты, огромные растительные массивы оказываются погребенными в окружающих горных породах. Разложение погибших растений в условиях высоких давлений и без доступа воздуха приводило к превращению некогда зеленой и цветущей растительности в ископаемые угли.

Опускались на дно океанов и морей останки микроорганизмов и планктона, засыпались илом и песком. В стоячей воде под действием бактерий образовывались все более сложные органические соединения. Возникла и медленно накапливалась темная жидкость, названная нефтью, залегающая теперь на разных глубинах в осадочных породах.

Углекислый газ атмосферы взаимодействует с горными породами на поверхности Земли, превращая их последовательно в карбонаты и бикарбонаты, которые вымываются водой и постепенно накапливаются на дне океанов в виде известняков. Миллиарды лет шел процесс выпадения значительной части углерода из его кругооборота в природе, и сейчас в известняках, нефти, углях, природных подземных газах углерода в тысячи раз больше, чем в атмосфере и поверхностных слоях океана. Только в нашу геологическую эпоху равновесие в происходящей на земном шаре обратимой химической реакции с деятельным участием углерода восстановилось.

Сжигая накопленные Землей топливные богатства, состоящие почти полностью из углерода и водорода, человечество возвращает в атмосферу углекислый газ, постоянно удаляющийся из нее. Существует даже опасность, что в атмосферу переходит намного больше углерода, чем этого требует сохранение теплового режима и постоянства климата на нашей родной планете, не говоря уже о чистоте воздуха, которым мы дышим...

Нефть, уголь и природный газ представляют интерес не только с практической, но и с теоретической точки зрения. В своих подземных лабораториях природа сумела создать почти все важнейшие соединения углерода. В поразительном разнообразии органических веществ, обнаруженных в минеральных топливах, раскрылись химикам необыкновенные возможности углерода.

Соединить углерод с другими элементами, чтобы получить точные искусные копии сложных природных соединений, удалось и в химических лабораториях.

Для путешествий по органической химии стал необходим большой путеводитель.

Все соединения углерода были разбиты на классы и подробно расклассифицированы учеными, исходя из общности свойств и химического строения отдельных отрядов органических веществ.

Назовем некоторые из них, и вы увидите, что многообразие органических соединений возникает при сочетании очень немногих химических элементов.

Углерод и водород. Известный газ метан возглавляет ряд соединений углерода и водорода, называемых насыщенными, или предельными углеводородами, ибо все связи в их молекулах одинарные, а валентные возможности атомов использованы до предела.

Если к формуле метана, содержащей один атом углерода и четыре атома водорода, добавить маленькую группу атомов из углерода и двух атомов водорода, то новая формула будет соответствовать чуть более тяжелому газу — этану.

Последовательно изменяя состав предельных углеводородов, прибавляя к каждому из них по такой группе атомов, можно получить весьма наглядное экспериментальное подтверждение философского положения о переходе количества в качество.

Ряд метана состоит из соединений, отличающихся друг от друга только указанной небольшой группой атомов, но по мере удлинения углеводородной цепочки и увеличения числа атомов углерода и водорода в их составе свойства предельных углеводородов плавно меняются: возрастают молекулярная масса, температура плавления и кипения.

Первые четыре представителя этого ряда: метан, этан, пропан, бутан — газы, следующие несколько веществ при обычных условиях — жидкости, затем идут углеводороды, которые при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении являются твердыми веществами.

Предельные углеводороды химически довольно инертны и склонны в основном к реакциям замещения одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов, особенно хлора. Атом хлора можно затем заменить на какой-либо радикал, например на остаток одного из предельных углеводородов, лишенный атома водорода, — на метил, этил, бутил.

При этом образуются углеводороды с разветвленными цепями. К ним относится, например, изобутан — изомер нормального бутана, углеводорода с прямой, неразветвленной цепью из четырех атомов углерода.

Таким кружным окольным путем объединяются друг с другом спокойные, флегматичные соединения углерода, обладающие насыщенными связями.

Газы этилен и ацетилен, не менее известные и важные для современной химической промышленности, чем метан, стоят в начале двух рядов ненасыщенных, или непредельных углеводородов. В одном из них — в ряду этилена — имеются атомы углерода, объединенные между собой двойной химической связью, а в другом — с ацетиленом в роли родоначальника — даже тройной связью.

Непредельные углеводороды, в отличие от предельных, охотно присоединяют к себе атомы других элементов и разные радикалы, используя свои резервные химические связи. Двойные и тройные связи легко разрываются, при этом из коротких одиноких молекул — мономеров — образуются большие полимерные молекулы.

Из этилена, ацетилена и их производных получается знакомый всем полиэтилен и многие другие полезные полимерные материалы: полихлорвинил, полистирол, политетрафторэтилен — исключительно стойкий полимер, известный под названием тефлон.

При создании этих материалов используется высокая химическая активность исходных простых непредельных углеводородов, позволяющая не только соединить их молекулы вместе, но и ввести в состав конечных продуктов группы атомов, улучшающие физико-механические свойства полимеров.

Очень часто разрыв двойных и тройных связей приводит к возникновению не длинных цепочек, а колец, или циклов, включающих замкнутые группы из трех, четырех, пяти, шести атомов углерода. Все свободные валентности углерода при этом попрежнему тратятся на связь с атомами водорода.

Особое место среди углеводородов циклического строения занимает бензол.

Пространственная структура бензола — равносторонний шестиугольник, углы которого заняты атомами углерода, соединенными с одним атомом водорода каждый. Если водород одного из шести атомов углерода заменить на метил, то получится очень важный для химии растворитель — толуол.

Бензол и толуол впервые были выделены из обладающих резким запахом газов и эфирных масел — побочных продуктов перегонки угля

и нефти, и весь обширный класс циклических углеводородов, имеющих в своем составе шестичленные бензольные кольца, получил название ароматических.

Из этих соединений удается синтезировать очень большое число лекарственных, душистых и взрывчатых веществ, красителей и пластмасс, поэтому к свойствам, определяемым структурой бензола и его производных, химики с давних пор проявляли повышенное внимание.

На шесть атомов углерода в бензоле приходится три одинарных углерод-углеродных связи и три двойных. Он очень неохотно при обычных условиях присоединяет атомы хлора и брома, хотя такие реакции характерны для ненасыщенных углеводородов с двойной связью. В чем же причина такого противоречия?

А. Кекуле, внимательный исследователь бензола и автор его первых структурных формул, расположил двойные связи около трех из шести углеродных атомов. Но для бензола можно было написать также формулу, в которой двойные связи занимают место одинарных и наоборот. И Кекуле предположил, что существуют две разновидности бензола, легко переходящие друг в друга. Оригинальные и неожиданные структуры, не правда ли?

Но ведь двойная связь сближает атомы, и расстояния между атомами углерода, объединенными двойной связью, будут короче, чем у связанных только одинарно.

Тогда при реакциях, разрывающих двойные связи, посторонние атомы, присоединяемые благодаря освободившимся связям, будут преимущественно располагаться у трех из шести атомов углерода. А это противоречит опыту!

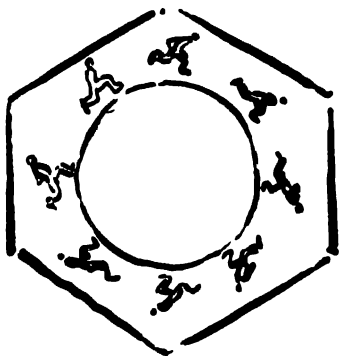
Современные исследователи пришли к выводу, что все химические связи в бензоле равноценны.

Расстояния между атомами углерода в бензоле строго одинаковы, как показал анализ, и имеют значение 0,14 нанометра — промежуточное между значениями, определяемыми обычно двойной связью — 0,134 нанометра и одинарной — 0,15 нанометра.

Изображать структуру бензола следует в виде правильного шестиугольника с шестью одинарными связями и с окружностью внутри, вместо трех двойных связей.

Двойные связи в бензоле обобществлены, неспаренные электроны бегут непрерывно по бензольному кольцу, еще больше объединяя и сближая атомы углерода между собой!

Углерод, водород, кислород. Кислород, соединяясь с углеродом и водородом, неизменно меняет структуру, химическое поведение и внешний облик углеводородов. Вместе с несколькими другими атомами кислород образует характерные



концевые группы, во многом определяющие свойства органических соединений, в которые он входит.

Одна из таких групп — хорошо знакомый нам гидроксид, радикал, состоящий из кислорода и водорода.

Если в газе этане один из шести атомов водорода заменяется на гидроксидную группу, то возникает... этиловый спирт, имеющий двойственные свойства слабой кислоты и слабого основания.

Когда в составе этана вместо двух атомов водорода появляются два гидроксида, образуется этиленгликоль, двухатомный спирт, основная составляющая антифриза — жидкости, применяемой для охлаждения автомобильных моторов в зимнее время. Ведь водный раствор, содержащий 60% этиленгликоля, замерзает лишь при -49°C !

Поставив в формуле газа пропана на место трех атомов водорода три гидроксильные группы, мы получим формулу трехатомного спирта — бесцветной, похожей на сироп жидкости, известной под названием глицерина.

Одно из сообщений о химико-биологических открытиях ученых наших дней особенно поразило меня: многие насекомые, оказывается, обладают способностью в холодное время года под влиянием особых ферментов-катализаторов вырабатывать незамерзающий зимой глицерин, вытесняющий воду из тканей их тела.

В теплые дни организм маленьких живых существ вновь меняет глицерин на воду.

Удивительное техническое решение, недоступное пока человеку!

Гидроксидную группу удастся присоединить и к бензолу. Бензол с гидроксидной группой на месте одного из атомов водорода называется фенолом.

Фенол — один из химических продуктов, наиболее памятных в истории полимеров.

Синтез фенола позволил еще на заре XX века начать первое промышленное производство фенолоформальдегидной смолы. Смолы, представляющей собой новое искусственное вещество — пластмассу, которую можно отливать в формы и после затвердевания легко обрабатывать на механическом станке.

Причудливые и легкие скульптуры могут быть созданы из пластмассы! И не только скульптуры...

Яхты и катера, розетки и электрические выключатели — лишь небольшое из сотен больших и малых изделий, где и в наши дни используются подобные смолы.

При рождении этого полимера фенол взаимодействует с другим органическим соединением — формальдегидом, состоящим тоже только из атомов углерода, водорода и кислорода. Но кислород в концевых группах альдегидов образует двойную связь с атомами углерода, а не одинарную, как в гидроксидной группе.

Эта двойная связь способна к реакциям присоединения, если смесь формальдегида и фенола нагревают в присутствии катализатора — серной кислоты или щелочи.

Множество небольших молекул фенола и формальдегида охотно соединяются в огромные полимерные молекулы смолы, выделяя при этом воду. До этого успешного синтеза ученые считали, что мономеры можно «сшить» вместе путем полимеризации — просто соединяя их молекулы без образования побочных продуктов.

Теперь удалось открыть еще один способ создания полимеров — с помощью реакций поликонденсации, во время которых активные группы исходных молекул не просто объединяются, а химически реагируют между собой. После этих реакций на свет появляются полимеры и побочные вещества, такие, как вода, легко отделяемые от полезной пластической массы.

Химический состав исходных продуктов и полимера различен в случае реакций поликонденсации и одинаков при полимеризации. Поликонденсация дала возможность получать полимеры из веществ, которые, казалось, очень трудно объединить между собой...

Многообразны положения и химические связи кислорода в углеводородном царстве.

В органических кислотах, называемых карбоновыми, кислород самостоятельно соединяется с углеродом двойной связью и кроме этого входит в состав гидроксидной группы, объединенной с тем же атомом углерода одинарной связью.

Такая составная концевая группа атомов получила название карбоксил. Она придает карбоновым кислотам, одной из которых является известная всем уксусная кислота, достаточно большую свободу химических действий.

Высшие карбоновые кислоты, состоящие из 15—17 атомов углерода и 31—35 атомов водорода, легко реагируют со щелочами. В результате образуются соли щелочных металлов, представляющие собой мыла. Калиевые соли карбоновых кислот дают жидкие мыла, натриевые — твердые.

Особенно интересной для практики оказалась быстро протекающая реакция взаимодействия карбоновых кислот со спиртами, приводящая к получению самых разных эфиров.

Подбирая состав исходных кислот и спиртов, химики сумели синтезировать эфиры, поражающие нас разнообразием свойств, зависящим лишь от длины и числа углеводородных цепочек, входящих в состав эфиров.

Этилацетатный эфир, например, имеет освежающий запах, амилацетатный — запах груши, этилбутиратный — запах абрикосов, а бутилбутиратный пахнет ананасами. Эти соединения, естественно, широко применяются в кондитерском и парфюмерном деле.

Стоит увеличить число атомов углерода и водорода в составе эфиров, и перед нами уже совсем другие вещества — жиры, масла и воски.

Французский химик Марселен Бертло доказал, что растительные и животные жиры можно разделить на значительно более простые исходные соединения — спирты и карбоновые кислоты.

В середине пятидесятих годов XIX века Бертло, нагревая в запаянной трубке трехатомный спирт — глицерин — с такими карбоновыми кислотами, как стеариновая, впервые искусственно изготовил жиры в лаборатории.

Еще в одном важном процессе химия оказалась достойной соперницей природы.

Углерод, водород, азот. Азот реже, чем кислород, входит в состав органических соединений, но придает им очень неожиданные свойства. Например, никотин, вредное для здоровья вещество, присутствующее в табачном дыме, состоит из двух соединенных углерод-углеродной связью колец — пятичленного и шестичленного. В число главных элементов-участников каждого из колец входит — кроме атомов углерода — по одному атому азота.

Но чаще азот выступает в химии углерода не один, а с друзьями — в сочетании с двумя атомами водорода, в форме так называемой аминогруппы. Именно присоединение аминогруппы к бензолу приводит к образованию известного всем вещества анилина.

Особенно важен анилин для изготовления красителей. Если в раствор анилина в концентрированной серной кислоте влить немного бихромата калия, сильного окислителя, то мы увидим, как окисление анилина приведет к возникновению в растворе соединений анилина — сначала зеленых, затем синих и, наконец, густых черных.

После обработки ткани этим раствором и небольшого нагрева интенсивная окраска необходимого цвета сохранится — анилиновые красители хорошо сцепляются с веществом тканей. Много красивых и полезных материалов возникает благодаря плодотворному союзу азота с другими химическими элементами!

Углерод, водород, азот, кислород. Из сочетания этих элементов родились аминокислоты, из аминокислот — белки. Из этих же кирпичиков материи состоят и азотистые основания, входящие в состав других важнейших природных соединений — нуклеиновых кислот, в которых зашифрованы наследственные признаки всех живых организмов...

Химики переняли у природы ее способ создания длинных цепочек и волокон: короткие молекулы, содержащие аминогруппы и карбоксилы, объединяются в ходе реакции поликонденсации, происходящей с выделением воды. Удалось синтезировать аналоги белков — полиамидные смолы и волокна, изготовить из них искусственные ткани, такие, как капрон и нейлон.

При промышленном производстве этих удивительных веществ используются химические соединения, извлекаемые из угля, нефти и природных газов, — этилен, ацетилен, бензол и многие другие.



С обитателями подземных каменных пещер происходят, как в сказке, небывалые превращения!

А ведь на первый взгляд что может быть общего у черного блестящего куска угля, маслянистой нефти, удушливого газа и у тончайшей белоснежной занавески на окнах, прочнейшей капроновой рыболовной сети и легких, теплых и непромокаемых горнолыжных костюмов, сшитых из синтетической полимерной материи?

Поэты, тонкие знатоки и ценители природы, давно заметили глубокую внутреннюю связь внешне непохожих явлений. Чудесными строками рисует Анна Ахматова, как на самой невзрачной темной земле появляются нежные побеги растений, а из плесени и дегтя возникают... стихи:

Когда б вы знали, из какого сора
Растут стихи, не ведая стыда,
Как желтый одуванчик у забора,
Как лопухи и лебеда.
Сердитый окрик, дегтя запах свежий,
Таинственная плесень на стене...
И стих уже звучит, задорен, нежен,
На радость вам и мне.

Разве думали Владимир Николаевич Ипатьев, Григорий Семенович Петров и Рудольф Бергиус, начиная на рубеже XIX и XX столетий в России и в Германии изучение химического состава нефти и угля для получения из них полезных углеводородов, что их исследования приведут к созданию новой области промышленности — производству синтетических полимеров?

Ведь выпуск только одних искусственных волокон в любой из развитых стран мира сейчас достигает десятков миллионов тонн!

«Случай помогает только подготовленному уму»

Эти слова произнес выдающийся французский ученый Луи Пастер. И их справедливость не раз подтверждалась историей любой науки.

Случай становится открытием и сохраняется в памяти потомков, если его наблюдают испытующие глаза настоящего исследователя, ученого по призванию...

Таких счастливых случайностей или закономерных нечаянных находок было немало и на пути развития органической химии.

В один из дней 1845 года профессор химии Христиан Шенбейн, уже открывший к тому времени необычный газ озон, работал в своей лаборатории в швейцарском городе Базеле.

Нечаянно пролив на пол смесь серной и азотной кислот, он машинально вытер пол хлопчатобумажным фартуком своей жены. «Кислоты могут прожечь фартук», — подумал Шенбейн, прополоскал фартук в воде и повесил его сушиться над печкой. К приходу жены ничего не должно было напоминать об участии фартука в его опытах.

Фартук подсох, но затем раздался не очень громкий взрыв, и... фартук не стало.

Шенбейн, конечно, понял причину бурных событий, произошедших в лаборатории: гидроксидные группы целлюлозной основы фартука под влиянием азотной кислоты уступили место нитрогруппам, состоящим из атома азота и двух атомов кислорода. Серная кислота явилась прекрасным катализатором этого процесса. Хлопчатобумажная ткань превратилась в нитроцеллюлозу, называемую также нитроклетчаткой, — взрывчатое вещество, выделяющее гораздо меньше дыма, чем обычный черный порох.

Взрывчатые вещества все большей разрушительной силы стали рождаться в лабораториях химиков уже вполне осознанно и целенаправленно. Взаимодействие углеводородных соединений, как цепочечной, так и циклической структуры, с азотной кислотой, с ее нитрогруппой, приводит к получению нитроэфиров, обладающих столь необходимыми в военном деле свойствами.

К толуолу, производному бензола, удалось присоединить нитрогруппы — возникло боевое взрывчатое вещество тринитротолуол, обычно называемое тротилом.

Глицерин, трехатомный спирт, после соединения с тремя нитрогруппами превратился в нитроглицерин, опаснейшую жидкость, легко детонирующую при малейшем толчке!

В этом веществе достаточно много атомов кислорода, которые способны мгновенно превратить нитроглицерин в газы — углекислый, азот и кислород — и пары воды. Реакция сопровождается внезапным возрастанием объема вещества и возникновением мощной взрывной волны.

Альфред Нобель, талантливый химик, изобретатель и промышленник, сумел справиться с непослушным нитроглицерином, осторожно смешав его с инертными нейтральными наполнителями. Эти смеси взрываются только после воспламенения от особого запала.

Имя А. Нобеля сейчас хорошо известно не только химикам: завещанный им фонд для поощрения науки и ежегодные Нобелевские премии, впервые присужденные в 1901 году, через пять лет после его смерти, заслужили мировое признание.

Настойчивость А. Нобеля в достижении поставленной трудной цели объяснялась во многом личными мотивами: при исследованиях свойств нитроглицерина погиб от взрыва брат изобретателя.

Укрощенный нитроглицерин стали использовать и в мирных целях, в частности для разрушения скальных пород при прокладке дорог в горах, а также как сосудорасширяющее средство для лечения таких заболеваний, как стенокардия.

Смешивать с другими веществами пробовали не только нитроглицерин, но и нитроцеллюлозу. Здесь исследователей поджидали свои удачи и неожиданности.

Из смеси спирта, эфира, камфары и частично нитрованной целлюлозы изобретательные химики сумели изготовить белое или проз-

рачное вещество, имевшее после отливки в сферические формы блестящую полированную поверхность. Вещество получило название целлулоида.

Гладкие сферы из целлулоида первоначально предназначались для замены дорогостоящих бильярдных шаров из слоновой кости, но для этой цели они оказались слишком хрупкими. Зато целлулоид стали широко применять при изготовлении шариков для пингпонга и щеток для волос.

Значительно более важной областью применения прозрачного целлулоида стало использование его в качестве основы для кино- и фотопленок. Хотелось лишь сделать его менее горючим и немного более термостойким. Ведь температура размягчения целлулоида всего 80—90°C.

Исходная смесь, из которой получали застывший целлулоид, настолько легко принимала предлагаемую ей форму, что во Франции из нее попробовали изготовить искусственный шелк. Для этого смесь продавливали через тонкие отверстия в дне сосуда, вытягивали блестящие прочные нити и получали из них ткань, очень похожую на натуральный шелк.

Ткань была красива, но платья из нее часто ожидала еще более печальная участь, чем постигшая фартук жены Шенбейна, — они легко воспламенялись!

Что же делать? Как улучшить свойства ткани и спасти интересную техническую находку?

И в этот момент стало совершенно ясно, что случайное открытие Шенбейна принесло в химию не только новое взрывчатое вещество.

Соединились не похожие друг на друга молекулы, встретились их активные группы атомов — и возникло новое вещество, свойства которого в значительной мере определяются составом вошедших в него групп!

Значит, вводя в состав молекулы известного органического вещества определенные радикалы, «пришивая» к этому соединению заранее выбранные группы атомов, можно направленно изменять химические и физические характеристики веществ?

Опыт Шенбейна дал положительный ответ на этот важный вопрос.

Создатели искусственного шелка пришли к логичному выводу, что вспыхивающую от трения или от крохотной искры ткань можно сделать пожаробезопасной простым и истинно химическим способом, если заменить нитрогруппы, способные войти в состав целлюлозы, на другие, более спокойные группы, например на ацетатные.

При обработке клетчатки таких растений, как хлопок, уксусным ангидридом возникал новый улучшенный вариант этого природного полимера — ацетат целлюлозы. Из него были изготовлены более тугоплавкие фото- и кинопленки с высокой температурой размягчения (180—200°C) и вытянуты нити искусственного шелка, получившего название ацетатного.

В несминаемом платье из ацетатного шелка можно было уже не бояться неожиданного возгорания, которое грозило нарядам из ткани, включавшей в свой состав нитросоединения.

Архитектура полимеров

Природные и полученные в лаборатории органические соединения современная химия превращает в многочисленные полимеры, которые обычно относят к одному из трех больших отрядов веществ: пластическим массам, химическим волокнам и эластомерам. Основу большинства гибких и пластичных эластомеров составляют каучуки.

Каучуки... откуда появилось это странное название?

История открытия, изучения, улучшения свойств и искусственного воспроизведения этого чудо-материала ярка и увлекательна!

Где-то в зарослях тропического леса Центральной и Южной Америки у ствола гигантского дерева гевеи присел один из местных жителей. Из разреза в коре дерева он собирает вытекающий сок, быстро густеющий на воздухе. «Каучу» называли этот сок индейцы. В переводе — «слезы дерева». Уже в XI веке жители Перу, одной из стран Южной Америки, научились защищать свою обувь от влаги с помощью сока гевеи. Обувь обмакивали в «каучу» и полученную пленку коптили на костре. Обувь становилась непромокаемой!

Моряки второй экспедиции Колумба к берегам Америки, высадившиеся на остров Гаити в 1496 году, с удивлением наблюдали, как островитяне играют в мяч, который высоко подпрыгивает при ударе о землю. Известные в Европе мячи из кожи и шерсти не обладали такой прыгучестью. Обитатели Гаити делали свои мячи из каучука! Так назвали новый материал европейцы, прибавив одну букву к местному названию удивительного природного полимера. Мяч из каучука, подаренный Христофором Колумбом испанской королеве Изабелле Кастильской, долго служил развлечением для ее двора.

Своему королю португальские мореплаватели привезли одежду, пропитанную каучуком. Короля, облаченного в нее, облили водой, но он вышел сухим из воды.

Известный химик Джозеф Пристли находит каучуку первое применение, весьма важное для всех рисующих и пишущих: шарики и кубики из каучука прекрасно стирают надписи, сделанные карандашом.

В 1811 году в Вене, а в 1823 году в Глазго открываются первые фабрики по производству резиновых изделий. Инженер К. Макинтош научился растворять каучук в маслах, полученных из каменного угля. Раствором пропитывали дождевые плащи, почтовые сумки и навесы для карет. Но каучуковые покрытия в жару становились липкими, а на морозе — жесткими и ломкими.

В 1839 году американский изобретатель-самоучка Чарльз Гудийр нашел способ, как сохранив эластичность каучука, сделать его еще и

прочным, достаточно твердым, не липким, стойким к охлаждению и воздействию температурных перепадов. Небольшой нагрев каучука с предварительно введенной в него серой приводил к этим благоприятным изменениям. Процесс превращения в резину получил название вулканизации. Бог Вулкан был в мифологии древних народов мастером огненных дел!

Резина нашла широкое применение не только в быту, но и в технике. На рубеже XIX и XX веков из нее уже делают шины для недавно изобретенных автомобилей.

Химики начали трудиться над расшифровкой состава и структуры каучука. Французский ученый Густав Бушарда определяет, что природный каучук представляет собой полимер, длинная цепочка которого состоит из множества небольших молекул сравнительно простого органического соединения — изопрена, непредельного углеводорода, полученного Бушарда в ходе сложной перегонки скипидара без доступа воздуха.

Один из учеников Бутлерова, молодой химик И. Л. Кондаков, синтезирует в лаборатории близкое к изопрену соединение — диметилбутадиен, обнаруживает его склонность к полимеризации и создает искусственное каучуковое вещество. Другой ученик Бутлерова, академик А. Е. Фаворский, синтезирует изопрен и хлоропрен из простого сырья — газа ацетилен.

Большого успеха добиваются русские ученые. В 1926 году группа ленинградских химиков под руководством профессора и будущего академика С. В. Лебедева побеждает в международном конкурсе на лучший способ производства искусственного каучука. А в 1932 году в России впервые в мире в городе Ярославле организовано производство каучука из бутадиена, иначе называемого дивинилом, по способу С. В. Лебедева. Бутадиен изготавливают из технического спирта, а затем осуществляют его полимеризацию в присутствии катализатора — металлического натрия. Известный химик Б. В. Бызов сумел затем значительно удешевить процесс создания бутадиена, используя для его синтеза газ бутан из природных газообразных продуктов, выделяемых при переработке нефти.

К концу тридцатых годов на заводах Германии, а в начале сороковых годов и в США тоже начинается выпуск синтетического каучука.

Увлекательна и поучительна история открытия и применения каучука. Нет сомнения, что каучуковые мячи — одна из самых важных находок, сделанных европейскими путешественниками в южноамериканских странах.

При этом мы отчетливо сознаем, что без вмешательства человека каучук не превратился бы в столь необходимый нам материал. Что же произошло с каучуком во время облагораживания его свойств способом вулканизации?

Невидимое инфракрасное излучение, пучки электронов и рентгеновских лучей помогли ученым заглянуть в глубь этого полимера.

Большие молекулы натурального каучука скручены в спирали,

клубки, но построены они линейно, между ними, как правило, нет перемычек. Именно эта особенность позволяет кусочкам каучука до вулканизации увеличивать свою длину при растяжении почти в 1000 раз!

Под действием серы и некоторых других вулканизаторов, таких, как нитросоединения или пероксид бензола, при нагревании происходит «сшивка» больших молекул, между длинными цепочками образуются поперечные химические мостики-связи. Получается резина, имеющая трехмерную сетчатую пространственную структуру, более прочную и твердую, чем у каучука до вулканизации.

Если в каучук добавлено немного серы, всего 10—15% от веса исходного вещества, то каучук приобретает прочность, но сохраняет эластичность. Когда количество введенной в каучук серы достигает 25—40%, образуется твердое вещество, называемое эбонитом.

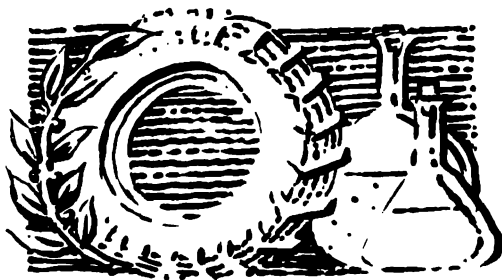
Вместо живой подвижной резины возникает твердый материал, стойкий к растворителям, хороший электроизолятор, из которого изготавливают многочисленные детали для радиотехники и электроники. Разве это не чудесное превращение?

Убедительное доказательство того, что столь очевидные изменения физических свойств веществ происходят благодаря появлению в каучуке поперечных химических связей между длинными молекулами, было получено выдающимся ученым, академиком Зелинским.

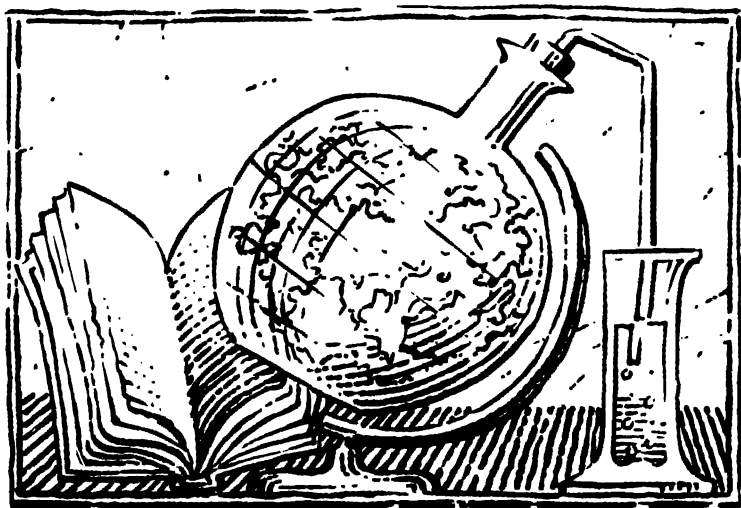
Группа научных сотрудников под его руководством создала синтетический каучук из хлоропрена, непредельного углеводорода, близкого по составу к изопрену.

Хлоропеновый каучук не горит, прочен, эластичен, не поддается разрушению даже таким активным окислителем, как озон, и для превращения в резину путем вулканизации не нуждается в сере! Достаточно небольшого нагревания, и поперечные связи в этом каучуке возникают за счет внутренней перегруппировки его атомов.

Соревнование природы и химии продолжается!



В СОДРУЖЕСТВЕ НАУК



Химия среди наук — председатель. Химия берет у физики фундаментальные, принципиально важные идеи, трансформирует их и затем передает другим отраслям знания, служит как бы связующим звеном между ними. Образно говоря, химия восседает в центре, по одну сторону от нее — физика, по другую — биология, геология и другие науки.

С. Накагура

Творения человеческого разума и природы иногда поражают своим сходством: например, ажурная конструкция Эйфелевой башни в Париже очень похожа, как обнаружили ученые, на сетчатую структуру большой берцовой кости человеческого тела.

Профессор Сабуро Накагура, президент Международного союза теоретической и прикладной химии, столь высоко оценивая родную ему химию в словах, стоящих в эпиграфе к этой главе, ничуть не преувеличивает.

Разве область знания, способная воссоздать и улучшить природу, разработать чудодейственные современные материалы, объяснить возникновение жизни, не достойна называться председателем наук?

Химия сейчас все чаще объединяется с другими науками при решении сложнейших проблем, все теснее сплетаются и отдельные направления внутри самой химии.

Много необычных и полезных веществ ожидали ученые получить от химического союза неорганических и органических соединений. И не ошиблись...

Металлы в мягкой упаковке

Еще в конце XIX века исследователи обратили внимание на группу веществ, которая по всем химическим законам... не должна была бы существовать.

Встречаются молекулы двух стабильных соединений — аммиака и хлорида никеля. И неожиданно объединяются, создавая общую молекулу из всех входящих в них элементов, сложное соединение, состоящее из никеля, азота, водорода и хлора.

При взаимодействии хлорида платины и хлорида калия происходит то же самое — возникает комплексная соль из двух веществ.

Многие из этих сложных солей ярко окрашены. Простой опыт может нас в этом убедить: медную проволочку несколько раз поджигают докрасна и опускают в нашатырный спирт, водный раствор аммиака. Бесцветный раствор начинает приобретать сначала бледный, а затем все более интенсивный синий цвет — в нем образуется цветная комплексная соль, включающая ионы меди, аммиак и гидроксид-ионы.

В 1893 году швейцарский химик Альфред Вернер выдвинул координационную теорию строения таких необычных соединений.

В центре комплексной молекулы, пришел к выводу Вернер, находится центральный атом или ион, принадлежащий, как правило, металлу с большой атомной массой. Вокруг него группируются атомы и их группы, называемые лигандами. Они объединены с центральным атомом координационными связями.

Типичные лиганды — анионы кислот и некоторые небольшие нейтральные молекулы, такие, как, например, аммиак, вода, оксид углерода.

Лиганды вместе с центральным атомом составляют внутреннюю сферу комплекса. Количество атомов и групп, соединенных непосредственно с центром комплекса и называемых координационным числом, может изменяться в широких пределах от одного до двенадцати.

Обычно вокруг внутренней сферы образуется еще и внешняя — из нескольких ионов, располагающихся по вершинам правильных многоугольников вне внутренней сферы. Внутренняя сфера представляет собой один большой многозарядный ион, а внешняя состоит из нескольких ионов с небольшим, противоположным по знаку электрическим зарядом.

В растворах и расплавах комплексы легко распадаются на внешние ионы и внутреннюю сферу-ион. При химических реакциях центральный атом переходит в состав других веществ вместе со своим окружением — лигандами. Ведь координационные связи почти столь же прочны, как и хорошо знакомые нам ковалентные и ионные химические связи.

Размеры молекул комплексных соединений значительно превышают обычные, и центральному атому или иону комплекса труднее удерживать около себя своих спутников. Например, при радиусе двухзарядного иона никеля в 0,078 нанометра радиус комплексного катиона, состоящего из центрального иона никеля и шести молекул аммиака, оказывается равным 0,258 нанометра!

Что же позволяет комплексным, или, как их стали называть после опубликования теории Вернера, координационным, соединениям образовывать и сохранять свои сложные и большие структуры?

Ученые XX века сумели правильно ответить и на этот трудный химический вопрос.

Встреча двух или нескольких нейтральных частиц может закончиться их объединением, если у какой-либо из них в запасе достаточно валентных электронов.

Совсем не обязательно, чтобы обе частицы имели неспаренные электроны, благодаря которым образуется ионная или ковалентная связь между ними. Вполне достаточно, оказывается, чтобы неподеленная электронная пара была у одной из них, например у азота в молекуле аммиака. Эта частица, именуемая донором, передает такую пару электронов в общее пользование с другой нейтральной частицей, называемой акцептором, получателем электронов.

У акцептора, роль которого в комплексных соединениях принадлежит чаще всего иону или атому металла, такого, предположим, как никель, имеются свободные незаполненные орбитали, принимающие электроны.

Между частицами возникает донорно-акцепторная связь. Теперь одна, две или несколько пар электронов двигаются по общим орбиталам, объединяя частицы внутри комплекса практически так же, как в случае ковалентной связи.

Вот причина прочности комплексных связей — они имеют одинаковую электронную природу с сильными ковалентными связями!

Донорно-акцепторные химические связи ничем не отличаются от ковалентных, кроме... происхождения.

Но короткое слово «кроме» очень многое помогает понять. Становится ясно, каким образом положительно заряженный ион никеля, лишенный двух внешних электронов, может составить комплекс с нейтральным аммиаком: свободная электронная пара азота, оставшаяся неиспользованной при создании молекулы аммиака, переходит в их совместное с никелем владение, образуя донорно-акцепторную связь, которую можно назвать просто ковалентной, не погрешив против истины.

И, как ни удивительно, прежний положительный заряд иона никеля полностью сохраняется и в комплексе. Комплексный ион — аммиакат никеля способен вступить теперь еще и в ионную связь, например, с двумя отрицательно заряженными ионами хлора!

Во внутренней сфере большинства комплексных соединений царствует ковалентная связь, во внешней — ионная.

На место молекул аммиака в его соединениях с никелем могут встать молекулы сложных органических соединений, образуя химический комплекс из органических и неорганических веществ.

Известный русский химик Л. А. Чугаев еще в 1905 году предложил практически использовать в аналитической химии реакцию образования ярко-красного комплекса никеля с одной из аминокислот — глицином. Реакция позволяет обнаружить даже ничтожные следы ионов никеля в других веществах.

Некоторые органические молекулы несут на одном из концов своих длинных цепочек электрический заряд, в то время как другой конец той же молекулы нейтрален. Включение нескольких таких молекул в состав внутренней сферы их комплексов с металлами привело к появлению оригинальных структур, получивших название внутрикомплексных соединений.

К центральному металлическому иону одна из таких молекул может быть обращена нейтральным концом и образовать с ним ковалентную связь; другая, точно такая же молекула будет в этом же комплексе повернута к иону металла заряженным концом, и между ними возникнет ионная связь.

Ион металла оказывается спрятанным, упакованным, запеленутым внутри комплекса, как драгоценное дитя у чересчур заботливых родителей...



Вызов принят!

В наши дни ученые перестали относиться к комплексам органических и неорганических соединений как к сравнительно редким экзотическим обитателям мира химии, интересующим в основном теоретиков.

Многие вещества, исключительно важные для человека, животных, растений, для науки и современной промышленности, имеют, как выяснилось, комплексное строение.

Гемоглобин, содержащийся в эритроцитах, красных шариках крови, состоит из белка глобина и комплексного соединения — гема. Гем образован сложной органической молекулой — порфирином, в центре которой находится двухвалентный ион железа.

Координационные связи удерживают ион железа в геме, и тянутся эти связи от атомов азота, входящих поодиночке в состав пирролов — органических колец из пяти углеродных атомов. У каждого из атомов азота, как и в молекуле аммиака, остается свободная пара электронов, которой они охотно делятся с ионом железа.

Одно свободное место для координационной связи ион железа в гемоглобине все же сохраняет, и это оказывается чрезвычайно полезным обстоятельством. В легких, омываемых током крови, вдыхаемый нами кислород захватывается этой свободной связью иона железа и переносится к другим тканям и сосудам нашего организма. Там кислород выделяется и используется для окисления питательных веществ.

Углекислый газ, который образовался после переработки пищи, занимает место кислорода в молекуле гемоглобина, перемещается им в легкие, где выдыхается и снова заменяется на кислород.

Благодаря гемоглобину и его комплексной структуре кровь способна растворить в 30 раз большее количество кислорода, чем это может сделать такая жидкость, как вода, естественно, при одинаковом с кровью объеме.

Не менее полезный цикл совершается в растениях с участием еще одного комплексного соединения — хлорофилла, способствующего превращению углекислого газа и воды под влиянием солнечного света в кислород и глюкозу.

В состав хлорофилла тоже входят порфирины, включающие в себя кольца пиррола, но центральное место в их комплексе занято двухвалентным ионом другого металла — магния.

В хлорофилле используется такое полезное свойство комплексов порфирина, как способность возбуждаться под действием света. Электроны чередующихся одинарных и двойных связей при этом получают дополнительную энергию и затем передают ее избыток молекулам углекислого газа и воды.

Комплексное строение имеют и почти все ферменты — биологические катализаторы.

Ферменты — сложные белковые комплексы — позволяют организму разложить поступающие пищевые продукты на низкомолекулярные составляющие. И не только разложить, но и тут же собрать именно те жиры, белки, сахара, которые полезны, необходимы данному, определенному живому организму, усваиваются им.

Ферменты умеют справляться со своими обязанностями при обычной температуре тела человека с невероятно большой скоростью. Одна молекула фермента способна разложить пять миллионов молекул сахара за одну секунду!

Ферменты комплексной структуры оказались прекрасными катализаторами почти всех процессов в живых организмах. Катализаторами, которые не удавалось получить в лаборатории.

Природа, создавая химические вещества причудливой архитектуры, словно бросала вызов химикам. И вызов был принят!

Джордж Байрон в своей поэме «Дон Жуан» вдохновенно призывал:

Искусственное к естеству свести,
В явлениях частных общее найти...

Кажется, что строки, написанные в начале XIX века, обращены к ученым наших дней.

Назовем лишь некоторые важные вехи на пути искусственного получения сложных природных соединений.

В 1960 году американский химик Роберт Вудворт синтезировал в лаборатории молекулу хлорофилла. В 1965 году ему была присуждена Нобелевская премия «за достойный вклад в искусство органической химии». В 1972 году увенчался успехом его одиннадцатилетний труд — ему удалось осуществить семидесятидвухстадийный (!) синтез витамина В₁₂. Своими работами выдающийся химик-органик доказал, что нет такой природной молекулы, которую нельзя было бы получить искусственным путем.

В 80-е годы XX века группа московских химиков и биологов, которую возглавлял профессор И. В. Березин, получила ферменты, закрепленные на твердых, легких искусственных мембранах, и совместно с врачами успешно использовала их для лечения ряда тяжелых заболеваний, особенно сердечно-сосудистых.

В 1997 году ученые Института белка из исследовательского центра Пущино на Оке создали и исследовали первый искусственный биологически активный белок.

Исследователи смогли получить и комплексы металлов с органическими соединениями, которые не встречались им ранее среди созданных природой молекул.

Удалось изготовить, например, вещество, названное ферроценом. Центральным атомом железа внутри ферроцена спрятан, как в сэндвиче, между двумя углеводородными кольцами, каждое из которых содержит по пять атомов углерода и водорода.

Когда одно из колец в ферроцене, состоящее из пяти атомов углерода, удалось заменить на бензольное кольцо из шести углеродных атомов, оно очень прочно объединялось с атомом железа. Сразу всеми своими неспаренными электронами!

У железа, никеля и многих других металлов, называемых переходными, одна из внутренних электронных оболочек заполнена не до конца, и свободные электроны органических радикалов часто переходят именно на эту оболочку, образуя координационные связи с центральным металлическим атомом комплекса. Но никогда раньше не наблюдалось, чтобы подобный переход совершили электроны сразу всех ненасыщенных связей циклических углеводородов! До создания ферроцена и его производных это казалось невозможным...

Ученые, возглавляемые известным химиком, академиком Александром Николаевичем Несмеяновым, получили ферроцены самого разнообразного строения. Исключительная стойкость этих соединений к нагреванию на воздухе до 400°C, устойчивость по отношению к сильным кислотам и щелочам выгодно отличает их от большинства обычных органических соединений, весьма чувствительных к воздействию внешней среды и химических реактивов.

Ферроцены несомненно ждало большое научное и практическое будущее. По предложению А. Н. Несмеянова, вещества, молекулы кото-

рых содержат прямые связи «элемент — углерод», стали называть элементоорганическими соединениями.

Среди веществ, рожденных в ходе дружного совместного творчества органической и неорганической химии, известность приобрели не только крупные, комплексные, с многочисленными координационными связями металлоорганические соединения, но и небольшие, обладающие высокой химической активностью.

Водители машин хорошо знают необходимую добавку к автомобильному бензину, улучшающую его способность сжиматься без взрыва, — тетраэтилсвинец. Четыре органических радикала и ион свинца образуют молекулы вещества-антидетонатора.

Настоящий переворот в химии полимеров совершили открытые в начале пятидесятих годов прошлого столетия металлоорганические катализаторы, состоящие из коротких молекул триалкилалюминия с добавкой хлорида титана.

Алюминий в этих молекулах соединен с органическим радикалом ковалентной связью, имеющей полярный характер. На атомах углерода, участвующих в такой связи, появляется заметный электрический заряд, что позволяет им быть активными центрами, резко ускоряющими реакции полимеризации мономеров.

Применение металлоорганических катализаторов позволило получить такой распространенный полимер, как полиэтилен, при атмосферном давлении и низких температурах. Расположение больших молекул полиэтилена, изготовленного таким способом, становится более регулярным, и качество полимера заметно улучшается. А ведь раньше для полимеризации этилена требовалось давление в 2000 атмосфер и температура до 250°C!

От элементоорганических соединений химики ожидали еще многого. Исследователи надеялись, что соединение металлов с пластмассами, волокнами, каучуками приведет к появлению не только химически стабильных, но и светостойких, прочных материалов, устойчивых в условиях вакуума, при воздействии резких перепадов температуры и радиоактивных излучений. В то же время хотелось, чтобы в новых созданиях сохранились достоинства органических веществ — легкость, гибкость, эластичность.

Ученым удалось достичь своей цели, но от помощи металлов им при этом пришлось отказаться.

Антей прикоснулся к земле

Из сочетания металлов с углеводородными цепочками и циклическими соединениями возникали интересные, полезные, но непрочные материалы. Металлы и оксиды металлов легко выделялись из них при небольшом нагреве. С помощью жидких и летучих металлоорганических веществ удавалось доставить металлы в любое место назначения, нанести пленку из металлов или их оксидов на промышленные детали и инструменты любой сложной конфигурации. Но от получения

стойких материалов с высокой механической прочностью и повышенной термической устойчивостью ученые были по-прежнему далеки...

Может быть, попытаться создать цепочки из атомов водорода и кремния, близкого по свойствам к углероду? Но атомы кремния, большие и сравнительно тяжелые, не хотели объединяться ни друг с другом, ни с водородом в длинные цепи. Удалось получить кремневодороды, называемые чаще силанами, в которых количество соединенных вместе атомов кремния не превышало восьми. Как это не похоже на почти бесконечные цепи углеводородов!

Не стоило ли вновь, как при изобретении керамики и стекла, использовать секрет правильного обращения с кремнием, открытый природой: атомы кремния следует перемежать атомами кислорода?

Ведь из кремниево-кислородных тетраэдров, которые состоят из атома кремния и четырех атомов кислорода и образуют прочную структуру, похожую на объемную сеть, соткан природный кремнезем и многие другие твердые горные породы!

Эти материалы тверды, прочны, но одновременно хрупки и совершенно лишены эластичности. А если половину атомов кремния в них заменить на углеводородные радикалы? Не будет ли это желанным синтезом живой и неживой природы?

Много лет посвятили осуществлению этой плодотворной химической идеи русский ученый Кузьма Андрианович Андрианов и его сорудники.

Исследователям удалось получить кремнийорганические соединения. Союз кремния и углерода наконец осуществился!

Силаны, в которых один или несколько атомов водорода предварительно замещены атомами галогенов или простыми углеводородными радикалами — метилом, этилом, фенилом, эфирной группой, — после разложения водой при нагревании подвергаются поликонденсации.

Если в качестве исходных веществ взять циклические соединения кремния и органических радикалов, то удастся провести и реакцию полимеризации. Конечно, при активном участии катализаторов.

Возникают поражающие разнообразием свойств жидкие, вязкие и твердые полимеры, имеющие несколько названий, привычных для химика, — силиконы, силоксаны, полиорганосилоксаны.

Наибольшее распространение получили силиконы, где в главной цепи кремний чередуется с кислородом, а в боковых цепях содержатся углеводородные группы разного состава.

Из кремнийорганических соединений с малой молекулярной массой делают незамерзающие жидкости с высокой температурой кипения, смазочные масла, вязкость которых практически не меняется при нагревании или охлаждении.

Из силиконов с разветвленной структурой и большой молекулярной массой изготавливают клеи и лаки. Детали, соединенные подобным клеем, могут выдержать длительное повышение температуры до 600°C и кратковременное — до 1000°C! Здесь, видимо, уместно вспомнить, что обычные органические соединения не терпят температуры выше 200°C.

Из силиконов циклической структуры получают кремнийорганические каучуки, обладающие редким сочетанием качеств: легкостью и прочностью, морозостойкостью и газонепроницаемостью, прозрачностью и устойчивостью к воздействию тепла, радиации, света, эластичностью и, как вскоре выяснилось, совместимостью с тканями человеческого организма... Успех окрыляет, и вскоре настойчивым химикам удалось включить в состав силиконов атомы азота и серы. Свойства получаемых материалов стали еще более разнообразными.

Лишь одно качество кремнийорганических полимеров, как, впрочем, и любых других полимеров с углеводородной цепью продолжало огорчать ученых.

Многие из них были недостаточно стойкими: набухали в воде, легко растворялись в различных агрессивных жидкостях, разлагались кислотами и щелочами, окислялись кислородом.

Атомы водорода, обрамляющие углеродную цепь, как правило, раньше всего начинали поддаваться внешним воздействиям.

Может быть, атомы водорода следовало бы поменять на атомы хлора или фтора, почти столь же маленькие, но значительно более активные? Химическая связь этих атомов с углеродом была бы намного прочнее!

Опыты были начаты с простых молекул. Водородные атомы метана и этана удалось полностью заменить на атомы хлора и фтора.

Атомы фтора и хлора вытесняют водород, если углеводороды тщательно охлаждаются во время этой «лобовой атаки» галогенов. Мучительная операция смены элементов в составе органических веществ без этих особых мер могла бы закончиться печально — просто разложением соединений.

Возникли новые искусственные газы, получившие названия фреонов. Химически инертные, невоспламеняющиеся, неядовитые, не имеющие запаха, легко превращаемые в жидкость при охлаждении — неприхотливые теплоносители для холодильных устройств.

Хотя в последнее время от услуг фреонов все чаще приходится отказываться. Ученые доказали, что поднимаясь в верхние слои атмосферы, эти инертные на земле вещества под действием космического ультрафиолетового излучения становятся очень агрессивными и разрушают озоновый слой планеты.

Был получен фторуглерод — перфтордекалин. В его составе десять атомов углерода соединены с восемнадцатью атомами фтора и нет ни одного атома водорода. Образовалась жидкость, обладающая способностью растворять очень большое количество кислорода и углекислого газа. Вместе с врачами химики использовали перфтордекалин для создания искусственного заменителя крови.

Этилен, в котором оба атома углерода заставили вступить в контакт с четырьмя атомами фтора, был затем превращен в твердый полимер, получивший название фторопласта-4 или тефлона.

По химической стойкости полученный полимер не имеет равных. Он не растворяется даже в царской водке, смеси соляной и азотной

кислот, до сих пор не найден органический растворитель, способный привести хотя бы к небольшому набуханию этого полимера. Фторопласт инертнее в химическом отношении, чем золото и серебро, и его недаром называют «благородным» полимером.

Ученые сумели получить целое семейство фторопластов, научились изготавливать из них тонкие прозрачные пленки.

Из недр земли добывается фтор, из природных земных пород — кремний. Не это ли придало особую прочность и силу их соединения с углеродом, элементом жизни?

Как не вспомнить здесь миф об Антее, сказочном герое, побеждавшем своих врагов только после прикосновения к матери-Земле! Земля дарила ему силу, он становился могучим, способным на любые свершения.

Приходят на память и слова Марины Цветаевой, посвященные ее другу, поэту Максимилиану Волошину: «Раскрылась земля и породила: такого, совсем готового, огромного гнома, дремучего великана... с аквамаринами вместо глаз, с дремучим лесом вместо волос, со всеми морскими и земными солями в крови... со всем, что внутри земли кипело и остыло, кипело и не остыло».

Разве из смешения двух стихий — земной и человеческой, из встречи элементов, создавших эти стихии, могло возникнуть что-то обычное, заурядное, серое? Чудеса были просто обязаны появиться на свет! Кремнийорганические и фторорганические чудеса...

Химия больших и маленьких частиц

Белоснежные облака причудливых очертаний проплывают на голубом небе; водопады взбивают воду, превращая ее в невесомую пену; глина скользит под ногами; туман поднимается над землей... что же общего у этих явлений?

Ответ наш будет необычен: химия. Вещества — участники этих часто наблюдаемых природных событий — находятся в одинаковом, с химической точки зрения, состоянии: в коллоидном. И поведение их описывается общими закономерностями.

Английский химик Томас Грэм, впервые обнаруживший в середине XIX века явление осмоса, считал возможным разделить все вещества на два больших класса: кристаллоиды, склонные к созданию частиц правильной геометрической формы — кристаллов, и коллоиды, представляющие перед глазами наблюдателя в слипшемся, хаотичном, аморфном состоянии. Название «коллоиды» Грэм образовал от греческого слова «колла», что означает «клей».

Вскоре выяснилось, что одно и то же вещество в зависимости от внешних условий способно пребывать в облике как кристаллоида, так и



коллоида. Поваренная соль, состоящая из хорошо заметных кристалликов, при смешивании с бензолом превращается в коллоидную жидкость, рассеивающую свет, а при соединении с водой образует истинно молекулярный прозрачный раствор.

Ученые пришли к выводу: коллоиды отличаются от других молекулярных систем прежде всего размерами своих частиц, составляющими обычно от 1 до 100 нанометров, и правильнее говорить не об особом классе частиц, а о коллоидном состоянии вещества.

Коллоидные частицы образованы десятками и сотнями молекул, удерживаемых вместе силами поверхностного натяжения. Молекулы поверхностного слоя коллоидов обладают избытком свободной энергии и часто небольшим электрическим зарядом, что препятствует слипанию частиц друг с другом и делает коллоиды устойчивыми как в газовой, так и в жидкой среде.

Поведение коллоидных частиц во многом определяется их исключительно развитой поверхностью. Отношение поверхности к объему у коллоидных частиц несоизмеримо выше, чем у любых сплошных и пористых материалов.

Представим себе, что кубик твердой горной породы с длиной ребра в 1 см и площадью поверхности в 6 см^2 удастся разбить на маленькие кубики с длиной ребра 100 нанометров (именно этот размер характерен для крупных коллоидных частиц). Общая площадь поверхности таких кубиков-коллоидов составит 6 тысяч квадратных метров!

Не только природные, но и искусственно получаемые вещества, широко используемые современной техникой, часто находятся в коллоидном состоянии.

Ученые научились управлять их поведением — уплотнять, стабилизировать или, наоборот, вовремя разрушать их.

Многие химические производства сопровождаются выделением газов, несущих с собой загрязняющие воздух коллоиды — аэрозоли (мельчайшие частички жидкости в газе) и дымы (взвешенные в газе твердые частицы вещества). На пути загрязненного газа устанавливаются электрофилтры, состоящие из многочисленных сетчатых электродов. Попавшие в электрическое поле частицы оседают на электродах, и проходящие через электрофилтр газы очищаются.

В электрическом поле заряженные коллоиды легко передвигаются не только в газообразном, но и в жидком состоянии. Это явление называется электрофорезом.

Для получения высококачественного фарфора нужна особенно чистая глина. Было замечено, что коллоидные частицы самой глины в воде заряжены отрицательно, а загрязняющие раствор частицы оксида железа — положительно. Помещая глинистые растворы между двумя электродами, удастся очистить глину от оксида железа, прекрасно подготовить ее для создания белоснежной фарфоровой посуды, которой мы с таким удовольствием пользуемся.

В медицине с помощью явления электрофореза удастся ввести большие молекулы лекарства в труднодоступную для него область, напри-

мер в воспаленный канал зуба. Лечение происходит безболезненно и эффективно.

Коллоидные частицы, существующие в водной среде, обычно окружены молекулами воды, придающими им особую устойчивость.

На одном из этапов получения мыла на мыловаренных заводах, например, образуется коллоидный раствор мыльных частиц в воде. Связанная с частицами мыла гидратная вода частично нейтрализует их заряд. Как же избавиться в этом случае от излишней воды?

Применяется операция «высаливания». В коллоидный раствор добавляется электролит — раствор поваренной соли. Ионы, на которые в жидкой фазе распадается поваренная соль, соединяются с полярными молекулами воды, освобождают коллоиды мыла от внешней оболочки, и они слипаются в твердую плотную мыльную массу.

Само же мыло является прекрасным примером поверхностно-активных веществ, которые чаще применяются для создания, а не разрушения коллоидных систем.

В молекулах поверхностно-активных веществ есть две активные группы атомов, имеющих разные свойства. Одна из них склонна присоединиться к углеводородам, жирам, маслам, другая — к молекулам воды.

Благодаря этой особенности химического строения поверхностно-активные соединения могут служить посредниками между веществами, совершенно не расположенными смешиваться друг с другом, такими, как вода и масло.

Молекулы мыла или стирального порошка подхватывают с наших загрязненных рук или с поверхности испачканной одежды инородные частицы, обволакивают и уносят в воду кусочки жира или пятна масла. Образуется легко смываемый с любой поверхности коллоидный раствор, помогающий нам сохранять чистоту и опрятность.

Общую теорию действия поверхностно-активных веществ разработал известный ученый, академик Петр Александрович Ребиндер.

Множество полезных дел совершилось на практике благодаря научным трудам П. А. Ребиндера и его учеников: были упрочнены грунты при возведении зданий на зыбких или глинистых почвах, увеличена добыча нефти благодаря возникновению коллоидных растворов углеводородов с водой, улучшено качество получаемых цементов...

Химия в этих исследованиях тесно соприкасалась с другими областями знания. Недаром Петр Александрович называл созданное им новое направление науки уже не коллоидной химией, а физико-химической механикой или физикохимией дисперсных систем.

Физика соседствует с химией не только в изучении больших скоплений молекул, коллоидов, но и при постижении законов, которые управляют поведением очень маленьких и быстрых частиц материи.

Посмотрим днем на яркое солнце, лучше, конечно, через темные очки; поднимем глаза, проходя по освещенной вечерней улице, и попробуем внимательно разглядеть цветные трубки, составляющие буквы и рисунки светящейся рекламы.

Мы наблюдаем при этом, не заходя в лаборатории ученых, сложное явление — свечение ионизированного газа, возможное только в том случае, если газ находится в плазменном состоянии.

Что же дает основание назвать плазму «четвертым состоянием вещества», прибавить ее к числу известных агрегатных состояний — твердому, жидкому, газообразному?

Под действием высокой температуры или электрического разряда часть молекул газа распадается на электроны и ионы, наряду с нейтральными в газе появляются отрицательно и положительно заряженные частицы. Образуется смесь, называемая плазмой — газ, проводящий электрический ток.

Но отличается ли плазма от других форм материи столь значительно, чтобы заслужить название нового агрегатного состояния?

Несомненно! Химические и физические процессы, происходящие в плазме, подчиняются своим особым законам и правилам поведения.

В плазме возникают необычные реакции...

В короне, окружающей наше Солнце, электроны движутся со скоростями, характерными для температур в миллионы градусов. В условиях такой высокотемпературной плазмы с орбиталей атомов немногих химических элементов, существующих в весьма разреженном околосолнечном пространстве, срывается большая часть населяющих их электронов. Необычные ионы можно обнаружить в плазме вокруг Солнца.

В газоразрядных трубках образуется под влиянием приложенного электрического напряжения сравнительно низкотемпературная плазма.

Наряду с электронами, ионами и нейтральными частицами в такой плазме имеются и возбужденные молекулы. Возвращаясь периодически в обычное спокойное состояние, эти молекулы излучают, светятся, освобождаясь от избытка энергии.

Химические возможности плазменного состояния вещества широко используются современной промышленностью.

Интересно наблюдать, например, за всеми стадиями процесса плазмохимического распыления вещества в вакуумной камере.

Сквозь толстые стекла иллюминатора видно возникновение ярких точечных разрядов на поверхности массивной таблетки из распыляемого полупроводникового материала, зарождение отдельных огненных змеек, обозначающих места электрических пробоев в веществе, и, по мере увеличения напряжения на электродах камеры, появление сплошного свечения всей поверхности таблетки.

Учеными разработаны специальные установки — плазмотроны, создающие плазму практически любого газа. Под воздействием потоков плазмы ускоряется протекание многих сложных процессов, осуществление которых требует обычно очень высоких температур.

Из метана, например, в плазмотроне получается сразу ацетилен, из кислорода — озон, молекулярный водород удается быстро разделить на активные атомы или использовать для восстановления оксидов самых тугоплавких металлов. Возникла новая дочерняя область химии —

плазмохимия. Самые маленькие частицы удастся применить для осуществления наиболее трудных реакций. С их помощью, как ни странно, можно подвести к исходным веществам, начинающим новую химическую жизнь, необычайно большие количества энергии!

«Главная слава человека»

Химия оказалась в центре важных и сложных физических процессов в самом прямом смысле слова...

Возможности человеческого разума не перестают восхищать и удивлять нас.

Человеческая мысль способна распознать самые сокровенные тайны природы и раскрыть секреты восприятия человеком окружающего мира.

Ученые XX века обнаружили, что именно химия помогает человеку различать запахи и цвета, позволяет быстро откликаться на едва уловимые перемены, происходящие в природе.

Зрительный пигмент родопсин улавливает световые лучи, и мы видим многообразие красок вокруг.

Пахучие травы и растения рассылают во все стороны летучие органические молекулы, попадающие на чувствительные центры в органах обоняния живых существ, передавая тончайшие запахи природы.

В ответ на любое внешнее раздражение мозг человека посылает по нервным волокнам сигнал тревоги или радости, действия или успокоения.

В организме человека нервные волокна, руководящие нашим движением, и мышцы, осуществляющие его, разделены зазором шириной не более 50 нанометров. Это расстояние в 1000 раз меньше толщины человеческого волоса!

Окончания нервных волокон выделяют органическое вещество — ацетилхолин, который передает химический сигнал мышцам любого органа, совершая прыжок через пространство, отделяющее волокна от мышц.

Природа многое доверила химии и не ошиблась: химия оказалась ее верным союзником и трудолюбивым помощником.

Не может существовать и развиваться без химии ни одна из областей современных естественных наук.

Впереди у химии — и радости свершений, и трудности преодоления.

Химия к ним готова. В этот далекий, интересный поход она отправляется вместе с лучшим другом — неуемной, беспокойной, ищущей человеческой мыслью, «главной славой человека».

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНОЕ ИЗДАНИЕ
Серия «Твой кругозор»

Колтун Марк Михайлович

Мир химии

ДЛЯ СТАРШЕГО ШКОЛЬНОГО ВОЗРАСТА

Зав. редакцией *В. И. Егудин*
Редактор *Е. Г. Таран*
Художественный редактор *Т. В. Глушкова*
Компьютерная верстка *Э. Н. Малания*
Технический редактор *Р. С. Еникеева*
Корректор *Н. Н. Шипилова*

Налоговая льгота — Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93—953000. Изд. лиц. Серия ИД № 05824 от 12.09.01. Подписано в печать с оригинал-макета 26.08.09. Формат 70×100¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 12,18. Тираж 10 000 экз. Заказ № 5998.

Открытое акционерное общество «Издательство «Просвещение». 127521, г. Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, д. 41.

Отпечатано в ОАО «Тверской ордена Трудового Красного Знамени полиграфкомбинат детской литературы им. 50-летия СССР». 170040, г. Тверь, проспект 50 лет Октября, 46.





Т В О Й К Р У Г О З О Р

М. М. Колтун

МИР ХИМИИ

ИЗ ЧЕГО СОСТОЯТ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ?
КАК УСТРОЕНЫ МЕЛЬЧАЙШИЕ ЧАСТИЦЫ
МАТЕРИИ? ЧТО ОБЪЕДИНЯЕТ ЭТИ ЧАСТИЦЫ?
ПОЧЕМУ ОДНИ ВЕЩЕСТВА РЕАГИРУЮТ МЕЖДУ
СОБОЙ, А ДРУГИЕ – НЕТ?
СОВЕРШИТЕ ПУТЕШЕСТВИЕ В МИР ХИМИИ
ВМЕСТЕ С ЭТОЙ КНИГОЙ И ПРИКОСНИТЕСЬ
К ПЕРВООСНОВАМ НАШЕГО МИРА.

«Твой кругозор» – это проверенные временем традиции научно-познавательной литературы для детей. В серию вошли лучшие книги по гуманитарным и естественно-научным предметам, написанные российскими и зарубежными авторами. Книги серии позволят вам расширить кругозор, повысить свой образовательный уровень и стать знатоками в различных областях знаний.

МАТЕМАТИКА РУССКИЙ ЯЗЫК ФИЗИКА ГЕОГРАФИЯ
ИСТОРИЯ БИОЛОГИЯ ХИМИЯ

ISBN 978-5-09-019129-6



9 785090 191296